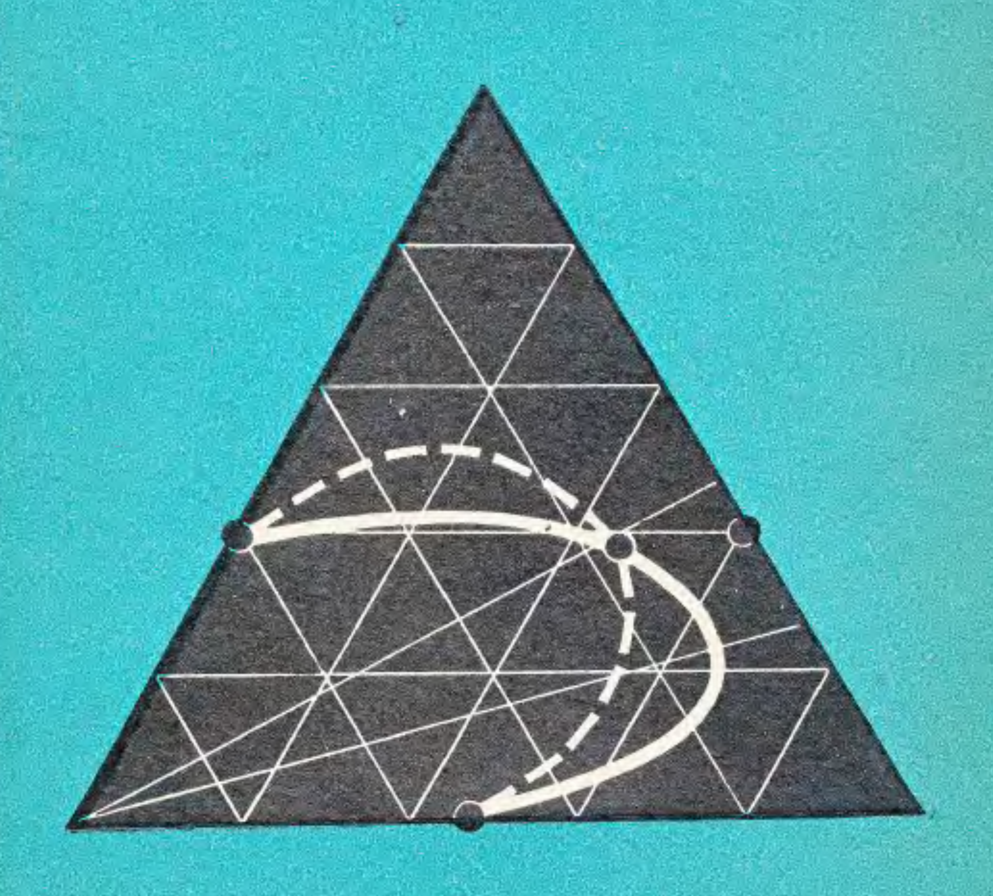
ТЕРМОДИНАМИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

А.В.СТОРОНКИН



ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени А. А. ЖДАНОВА

А. В. СТОРОНКИН

ТЕРМОДИНАМИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

ЧАСТИ
1 и 2



ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1967

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Ленинградского университета

Настоящая монография является плодом многолетнего труда профессора Ленинградского университета А. В. Сторонкина, удостоенного звания лауреата Государственной премии за работы в области физической химии гетерогенных систем.

В первой части книги изложены принцип и условия равновесия гетерогенных систем, критерии устойчивости, общая теория критических фаз, принципы смещения равновесия, правило фаз, а также дана критика некоторых принципов и понятий физико-химического анализа. Во второй части на основе обобщенного метода Ван-дер-Ваальса обсуждены закономерности, характеризующие взаимосвязь между изменениями давления, температуры и составов двух сосуществующих многокомпонентных фаз.

Как известно, теория гетерогенных систем, а также экспериментальная методика их исследования широко используются в химии и других областях науки (металловедении, галургии, петрографии и т. д.). В связи с этим книга представляет большой интерес как для специалистов, работающих в названных областях, так и для тех, кто в своей деятельности соприкасается с учением о гетерогенных процессах.

Данная монография может также служить учебным пособием для студентов и аспирантов.

$\frac{2-5-4}{92-67}$

ПРЕДИСЛОВИЕ

Автор монографии при ее написании стремился решить две основные задачи: 1) дать строгое изложение идей Гиббса и Ван-дер-Ваальса в области термодинамической теории гетерогенных систем с фазами макроскопических размеров и 2) изложить основные результаты, полученные автором и сотрудниками кафедры теории растворов Ленинградского государственного университета им. А. А. Жданова в области термодинамической теории многокомпонентных систем с фазами макроскопических размеров.

Решению первой задачи посвящена 1-я часть («Общие принципы и понятия»), а решению второй задачи — 2-я («Термодинамика многокомпонентных двухфазных систем») и 3-я («Термодинамика многокомпонентных многофазных систем») части (последнюю часть предполагается издать в 1968 г.).

В соответствии с поставленной задачей в основу построения монографии положен тематический принцип. Такой принцип построения монографии представляется целесообразным, поскольку общие решения многих вопросов термодинамической теории гетерогенных систем приложимы к системам различных типов. В существующих же монографиях, которые имеют преимущественно описательный характер, в основу положена классификация гетерогениых систем.

Обсуждение различных вопросов теории двух- и многофазных систем ведется на основе единого метода — обобщенного метода Ван-дер-Ваальса. Особое внимание было обращено на систематическое и всестороннее использование критериев устойчивости относительно непрерывных изменений состояния фаз и систем. Значение критериев устойчивости обычно недооценивается, между тем они наряду с условиями равновесия образуют основу всей химической термодинамики.

Поскольку содержание монографии непосредственно связано с основополагающими работами Гиббса и Ван-дер-Ваальса, в книге использованы обозначения величин, введеиные указанными авторами. Для облегчения чтеиия в начале монографии приведен список основных обозначений, а в конце — математическое приложение.

А. В. Сторонкин.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Верхние индексы (i, j, k и др.) указывают на фазу, к которой относится данная величина. Нижние индексы указывают номера компонентов. Верхний и нижний индекс g указывает на принадлежность величины к гетерогенному комплексу. Верхний индекс „э" означает, что величина относится к гетерогенной системе, имеющей экстремумы давления и температуры. Нижний индекс „э" указывает на то, что соответствующая производная берется при условии сохранения экстремумов давления и температуры сосуществования фаз. Верхние индексы M и E означают величину смешения и избыточную величину, соответственно.

Символ $\frac{d}{dx}$ означает, что производная по параметру x берется при условиях, совместимых с условиями сосуществования фаз. Символ $\frac{\partial}{\partial x}$ означает дифференцироваие по параметру при условиях, несовместимых с условиями равновесия фаз. D — частный диффереициал по составу.

ε — внутренняя энергия

η — энтропия

$\varkappa$ — энтальпия

ψ — термодинамический потенциал Гельмгольца

ζ — термодинамический потенциал Гиббса

T — температура

P — давление

V — объем

$V^{(k)}$ — объем k-й фазы

$V_i^{(k)}$ — парциальный молярный объем i-го компонента в k-й фазе

$\eta_i^{(k)}$ — парциальная молярная энтропия i-го компонента в k-й фазе

μ_i — химический потенциал i-го компонента

μ_i^0 — стандартный химический потенциал i-го компонента

a_i — активность i-го компонента

$f_i^{(k)}$ — рациональный коэффициент активности i-го компонента в k-й фазе

P_i^* — фугитивность

M_i — полный потенциал i-го компонента

ζ^M — термодинамический потенциал смешения

η^M — энтропия смешения

ζ^E — избыточный термодинамический потенциал

η^E — избыточная энтропия

μ_i^M — химический потенциал смешения

ε_i^M — парциальная молярная энергия смешения

χ_i^M — парциальная молярная энтальпия смешения

η_i^M — парциальная молярная энтропия смешения

V_i^M — парциальный молярный объем смешения

n — число компонентов

r — число фаз

m — масса системы

$m^{(g)}$ — масса гетерогенного комплекса

$m^{(k)}$ — масса k-й фазы

$m_i^{(k)}$ — масса i-го компонента в k-й фазе

m_i — масса i-го компонента в системе

x_i — молярная доля i-го компонента в системе

$x_i^{(k)}$ — молярная доля i-го компонента в k-й фазе

$x_i^{(g)}$ — молярная доля i-го компонента в гетерогенном комплексе

$$\zeta_{ik} \equiv \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_i \partial x_k}$$

$$\zeta_{ijk} \equiv \frac{\partial^3 \zeta}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k}$$

$$\zeta_{ijkl} \equiv \frac{\partial^4 \zeta}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k \partial x_l}$$

X_i и Y_i — сопряженные интенсивное и экстенсивное свойства

ν_i — стехиометрический коэффициент для i-го вещества

λ_j — химическая переменная для j-й реакции

f — число степеней свободы (вариантность) системы

F — полная вариантность системы

$Q^{(ik)}$ — дифференциальная молярная теплота образования k-й фазы из i-й фазы, определяемая выражениями (8,53 б), (19,19) и (19,23)

$V^{(ik)}$ — дифференциальный молярный объемный эффект образования k-й фазы из i-й фазы, определяемый выражением (19,18)

$\varphi_i^{(kl)}$ — функция, определяемая по формулам (8,56), (19,20) и (19,21)

L_i — парциальная молярная теплота перехода i-го компонента из одной фазы в другую

q — молярная теплота трехфазного процесса в бинарной системе, определяемая по формуле (23,19)

$y_i^{(k)}$ — фазовый эффект i-го компонента в k-й фазе

$K_i^{(j+1,\ \dots,\ n)}$ — предельное значение коэффициента распределения i-го компонента между двумя фазами, образованными $(j+1)$-, $(j+2)$-, ..., n-м компонентами

Δ_{n-1} — определитель $(n-1)$-го порядка, определяемый по формуле (3,43)

k — тангенс угла наклона касательной к изотермо-изобарической кривой составов

S, L, V — символы твердой, жидкой и газовой фаз соответственно.

ЧАСТЬ 1

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ И ПОНЯТИЯ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

§ 1. Введение

Учение о гетерогенных системах, или, иначе говоря, учение о фазовых превращениях, охватывает область явлений, имеющих широкое распространение в природе и часто используемых в производственной практике. Так, почти все процессы минералообразования являются гетерогенными процессами. В основе многих методов разделения веществ и технологических процессов лежат фазовые превращения.

Теория гетерогенных систем, а также экспериментальная методика их исследования находят широкое приложение в химии и других областях науки (металловедении, галургии, петрографии и т. д.). Такие диаграммы состояния, как диаграммы испарения, растворимости и плавкости, служат основой для объяснения и практического использования многих важнейших физико-химических процессов.

К числу гетерогенных процессов относятся агрегатные превращения индивидуальных веществ, процессы испарения, кристаллизации и расслоения жидких растворов, процессы растворения и плавления твердых растворов, сублимация и т. д. Общая черта этих процессов, делающая их в известной степени родственными, заключается в том, что в них принимают участие физически разнородные вещества или растворы веществ, разграниченные поверхностями раздела. Физически разнородные системы, разграниченные поверхностями раздела, принято называть фазами, а системы, состоящие из нескольких фаз—гетерогенными системами. Особенностью гетерогенных систем является наличие поверхностей раздела, через которые осуществляется взаимодействие между фазами. В результате фазовых процессов изменяются массы фаз, их свойства и состав. Возможно также изменение числа фаз. Поэтому *учение о гетерогенных системах можно определить как науку о взаимных превращениях фаз, в результате которых изменяются количественное соотношение и число фаз, а также их составы и свойства.*

Ниже будет изложена термодинамическая теория равновесных гетерогенных процессов, поскольку статистическая теория гетерогенных систем находится еще в зачаточном состоянии. Термодинамика гетерогенных систем пользуется двумя методами изложения — аналитическим и геометрическим. В основе аналитического метода лежат дифференциальные уравнения в частных производных. Задача заключается в том, чтобы на основе дифференциальных уравнений, описывающих равновесные гетерогенные процессы, устанавливать закономерности протекания последних. К сожалению, количественное описание фазовых процессов, как правило, еще невозможно, так как явный вид зависимостей термодинамических функций от параметров состояния фаз (газовых, жидких и твердых смесей веществ) неизвестен. Геометрическое описание гетерогенных процессов характеризуется наглядностью и позволяет охватить предмет исследования в целом. Наиболее рациональный способ изложения термодинамики гетерогенных систем основан на сочетании обоих методов, взаимно дополняющих друг друга.

§ 2. Понятия компонента, фазы, гетерогенной системы, экстенсивного и интенсивного свойств

К числу основных понятий учения о фазовых превращениях относятся понятия компонента, фазы, гетерогенной системы, экстенсивного и интенсивного свойств.

Компонент. Понятие компонента было введено в науку Гиббсом [1]. Тщательный анализ этого понятия дан Ван-дер-Ваальсом [2].

Компонентами Гиббс назвал вещества, приращения концентраций которых независимы и выражают все возможные изменения в составе рассматриваемой системы.

Понятие компонента родственно, но не тождественно понятию вещества.

Как известно, все системы можно разбить на два класса: системы без химических превращений и системы с химическими превращениями.

1. Если в системе отсутствуют обратимые химические реакции, то все вещества, образующие систему, являются компонентами, поскольку их концентрации могут изменяться независимо. *В отсутствии обратимых химических реакций понятие компонента совпадает с понятием вещества и число компонентов равно числу веществ, содержащихся в системе.*

2. Если же в системе протекают обратимые химические реакции, то концентрации лишь части веществ, входящих в состав системы, могут изменяться независимо. Это объясняется тем, что, благодаря протеканию обратимых химических реакций, существуют количественные связи между концентрациями веществ. Такие связи описываются термодинамическими урав-

нениями, выражающими условие обратимого (равновесного) протекания химических реакций. Число таких уравнений (их вывод будет рассмотрен ниже) равно числу независимо протекающих обратимых реакций. Поэтому *в случае систем с химическими превращениями число компонентов будет всегда меньше числа веществ, входящих в состав системы, и равно разности между числом сортов частиц, самостоятельно существующих в системе, и числом независимо протекающих обратимых реакций.* Легко заметить, что понятие компонента является химическим аналогом математического понятия независимой переменной.

Не следует также смешивать число компонентов с числом исходных веществ, путем смешения которых была получена рассматриваемая система. Число компонентов может быть и больше и меньше числа исходных веществ, в зависимости от химических особенностей системы. Если число веществ, присутствующих в системе, превышает число исходных веществ на величину, большую, чем число независимо протекающих в системе реакций, то число компонентов будет больше числа исходных веществ, и наоборот.

Из изложенного следует, что выбор компонентов, вообще говоря, произволен и неоднозначен. На вопрос, из каких компонентов состоит система с химическими превращениями, невозможно дать однозначный ответ. Число же компонентов имеет совершенно определенное значение. Однако следует подчеркнуть, что ответ на вопрос о числе компонентов зависит от точности экспериментального исследования рассматриваемой системы. Требуемая точность исследования бывает такова, что позволяет не учитывать присутствия в системе тех веществ, концентрации которых настолько малы, что их влиянием на состояние равновесия системы можно пренебречь. Возможны такие случаи, когда при повышении точности исследования возникает необходимость считать, что число компонентов в данной системе больше, чем при меньшей точности исследования, несмотря на то, что условия, при которых изучается система, остались неизменными.

Необходимо также отметить, что число компонентов зависит и от условий, при которых существует изучаемая система. Путем изменения условий можно возбуждать или подавлять химические реакции в системе и таким образом уменьшать или увеличивать число связей, накладываемых на изменения концентраций веществ.

Фаза. Понятие фазы было введено в науку Гиббсом [1]. Однако он не дал строгого определения этого понятия, хотя смысл, который вкладывал Гиббс в это понятие, легко установить, если проследить его вывод правила фаз.

Обычно фазу определяют как гомогенную часть системы, отделенную от других частей поверхностью раздела. При

этом подразумевается, что фаза однородна как по составу, так и по физическому состоянию.

Данное определение понятия фазы основывается на чисто внешних признаках (наличие однородности внутри фазы и поверхности раздела между фазами) и поэтому является недостаточным. Недостаточность этого определения становится очевидной, если фазы в свою очередь раздроблены на части (телесные комплексы). Действительно, в этом случае вышеприведенное определение понятия фазы не позволяет дать ответ на вопрос, принадлежат ли данные два телесных комплекса к одной и той же фазе или к различным фазам. Для того чтобы дать ответ на этот вопрос, необходимо иметь такое определение, которое учитывало бы не только внешние, но и внутренние признаки фазы.

Ван-дер-Ваальсу [2] принадлежит большая заслуга в уточнении этого важнейшего понятия учения о гетерогенных системах. Как показал Ван-дер-Ваальс, строгое определение понятия фазы может быть дано только с учетом тех физических предпосылок, которые лежат в основе вывода правила фаз, всегда подтверждаемого опытом. Ниже понятие фазы явится предметом подробного обсуждения.

Гетерогенная система. *Гетерогенными называются системы, состоящие из нескольких фаз.* В дальнейшем под многокомпонентными системами будут подразумеваться системы, содержащие не менее трех компонентов, а под многофазными — системы, имеющие более двух фаз.

В зависимости от степени изолированности систем от окружающей среды различают:

изолированные системы, т. е. такие системы, которые совершенно не взаимодействуют со средой;

закрытые системы, т. е. такие системы, которые не обмениваются со средой частицами (атомами, молекулами, ионами) образующих ее веществ, но могут взаимодействовать с окружающей средой иным путем (посредством теплообмена, механической работы, излучения);

открытые системы, т. е. такие системы, которые обмениваются со средой частицами составляющих ее веществ.

В случае открытых систем следует иметь в виду две возможности: открытая система обменивается со средой частицами всех веществ, образующих систему, или частицами только некоторых веществ.

Экстенсивные и интенсивные свойства. *Экстенсивными называются такие свойства, величины которых пропорциональны массе.* Таким образом, величины экстенсивных свойств обладают свойством аддитивности. К числу экстенсивных свойств относятся термодинамические потенциалы, энтропия, объем и т. д.

Интенсивными называются такие свойства, величины ко-

торых не зависят от массы. Примером интенсивных свойств являются все молярные и удельные свойства, температура, давление и т. д. Величины этих свойств не аддитивны.

§ 3. Характеристические функции, термодинамические потенциалы, фундаментальные уравнения

В основе изложения термодинамики лежат характеристические функции, понятие которых введено Массье [3]. Гиббс [1] дал этим функциям несколько иное определение и последовательно применил их к решению ряда важнейших вопросов химической термодинамики.

Характеристическими называются функции состояния системы, через производные которых наиболее просто и притом в явном виде могут быть выражены все термодинамические свойства системы. При этом под термодинамическими свойствами понимаются такие физические свойства, которые зависят только от температуры, давления (или объема) и состава. Термин «характеристические функции» не совсем удачен, поскольку он создает впечатление, что характеристичность есть свойство функции. В действительности же *характеристичность функции есть следствие выбора независимых переменных* (параметров состояния). Сказанное можно пояснить на примере такой термодинамической функции, как внутренняя энергия ε.

Как известно, для n-компонентной смеси справедливо

$$d\varepsilon = Td\eta - PdV + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dm_i. \qquad (1,1)$$

Из уравнения (1,1) следует, что внутренняя энергия является характеристической функцией энтропии η, объема V и чисел молей компонентов $m_1, \ldots, m_n$. Действительно, если явный вид зависимости ε от указанных параметров известен, то все остальные термодинамические величины (T, P, μ_1, μ_2, ..., μ_n) могут быть найдены как функции тех же параметров путем дифференцирования функций ε, не прибегая к интегрированию:

$$\left.\begin{aligned}
T &= \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\eta}\right)_{V,\, m_1,\, m_2,\, \ldots,\, m_n}, \\
P &= -\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial V}\right)_{\eta,\, m_1,\, m_2,\, \ldots,\, m_n}, \\
\mu_1 &= \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial m_1}\right)_{\eta,\, V,\, m_2,\, m_3,\, \ldots,\, m_n}, \\
\mu_2 &= \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial m_2}\right)_{\eta,\, V,\, m_1,\, m_3,\, \ldots,\, m_n}, \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\mu_n &= \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial m_n}\right)_{\eta,\, V,\, m_1,\, m_2,\, \ldots,\, m_{n-1}}.
\end{aligned}\right\} \qquad (1,2)$$

При другом же выборе переменных это сделать невозможно. Так, если известен явный вид зависимости внутренней энергии от переменных T, V, m_1, m_2, ..., m_n, то невозможно без дополнительных данных найти явный вид зависимости энтропии от указанных переменных. Действительно, так как

$$T=\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\eta}\right)_{V,\, m_1,\, \ldots,\, m_n},$$

то

$$\varepsilon=f\left[\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\eta}\right)_{V,\, m_1,\, \ldots,\, m_n},\ V,\ m_1,\ \ldots,\ m_n\right].$$

Решая последнее уравнение относительно частной производной $\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\eta}\right)_{V,\, m_1,\, \ldots,\, m_n}$, находим

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\eta}\right)_{V,\, m_1,\, \ldots,\, m_n}=\varphi(\varepsilon,\ V,\ m_1,\ \ldots,\ m_n).$$

Следовательно,

$$\eta=\int\frac{d\varepsilon}{\varphi(\varepsilon,\ V,\ m_1,\ \ldots,\ m_n)}+\alpha(V,\ m_1,\ \ldots,\ m_n),$$

где $\alpha(V,\ m_1,\ \ldots,\ m_n)$ — неизвестная функция, появляющаяся в результате интегрирования.

Следовательно, если данную термодинамическую функцию рассматривать как функцию таких переменных, для которых она не является характеристической, то другие сопряженные термодинамические величины невозможно выразить в явном виде с помощью этой функции.

К числу важнейших характеристических функций принадлежат термодинамические потенциалы — внутренняя энергия ε, энтальпия $\varkappa$, изотермический ψ и изобарический ζ потенциалы, изменения которых равны работам, совершаемым при определенных условиях.

Для последних трех функций справедливо:

$$d\varkappa=Td\eta+VdP+\sum_{i=1}^{n}\mu_i dm_i, \tag{1,3}$$

$$d\psi=-\eta dT-PdV+\sum_{i=1}^{n}\mu_i dm_i, \tag{1,4}$$

$$d\zeta=-\eta dT+VdP+\sum_{i=1}^{n}\mu_i dm_i. \tag{1,5}$$

Легко заметить, что термодинамические потенциалы (ε, $\varkappa$, ψ, ζ) являются линейными однородными функциями соответствующих экстенсивных величин (η, V, m_1, m_2, ..., m_n). Применяя к ним теорему Эйлера об однородных функциях, получим интегральные выражения:

$$\varepsilon = T\eta - PV + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \ldots + \mu_n m_n, \qquad (1,6)$$
$$\varkappa = T\eta + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \ldots + \mu_n m_n, \qquad (1,7)$$
$$\psi = -PV + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \ldots + \mu_n m_n, \qquad (1,8)$$
$$\zeta = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \ldots + \mu_n m_n. \qquad (1,9)$$

Эти формулы могут быть также получены путем интегрирования уравнений (1,1) и (1,3)—(1,5) при условии постоянства всех интенсивных свойств T, P, μ_1, μ_2, ..., μ_n. Так как интенсивные величины характеризуют состояние системы, интегрирование при указанном условии имеет смысл увеличения массы смеси без изменения ее состояния.

Если продифференцировать уравнение (1,6) и учесть выражение (1,1), то получим еще одно очень важное уравнение, выведенное Гиббсом [1]:

$$-VdP + \eta dT + m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \ldots + m_n d\mu_n = 0. \qquad (1,10)$$

Дифференциальные уравнения (1,1), (1,3)—(1,5) и (1,10) устанавливают связь между изменениями следующих величин:

$$\begin{array}{l} \varepsilon,\ \eta,\ V,\ m_1,\ m_2,\ \ldots,\ m_n; \\ \varkappa,\ \eta,\ P,\ m_1,\ m_2,\ \ldots,\ m_n; \\ \psi,\ T,\ V,\ m_1,\ m_2,\ \ldots,\ m_n; \\ \zeta,\ T,\ P,\ m_1,\ m_2,\ \ldots,\ m_n; \\ \quad T,\ P,\ \mu_1,\ \mu_2,\ \ldots,\ \mu_n. \end{array} \qquad (1,11)$$

Эта совокупность термодинамических величин показывает, при каком выборе переменных та или иная величина обладает свойством характеристичности.

Уравнения (1,1), (1,3)—(1,5) и (1,10) Гиббс назвал *фундаментальными уравнениями*, чтобы подчеркнуть, что они выражают связь между характеристическими функциями и их переменными и, следовательно, дают исчерпывающую термодинамическую характеристику n-компонентной смеси. Фундаментальные уравнения эквивалентны друг другу. Поэтому для полного описания термодинамических свойств смеси необходимо иметь только одно какое-то фундаментальное уравнение.

В литературе встречается утверждение, что для полного термодинамического описания состояния системы достаточно иметь уравнение состояния. Это утверждение является ошибочным, поскольку, как видно из выражения (1,2), уравнение состояния

$$P = -\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial V}\right)_{\eta,\ m_1,\ m_2,\ \ldots,\ m_n}$$

является лишь одним из частных следствий, вытекающих из фундаментального уравнения (1,1). Оно недостаточно для того, чтобы без каких-либо дополнительных данных полностью охарактеризовать термодинамическое состояние системы.

В фундаментальных уравнениях (1,1) и (1,3)—(1,5) содержится по $(2n+5)$ величин. Так, например, в уравнении (1,1) фигурируют величины: ε, η, V, T, P, m_1, m_2, ..., m_n, μ_1, μ_2, ..., μ_n. Легко показать, что в любом из наборов $(2n+5)$ величин только $(n+2)$ величины могут изменяться независимо. Так, для первого набора величин фундаментальное уравнение (1,1) вместе с $(n+2)$ уравнениями (1,2) дает $(n+3)$ независимых связей, и, следовательно, из общего числа $(2n+5)$ переменных только $(n+2)$ переменных могут принимать произвольные значения.

На первый взгляд кажется, что этот вывод противоречит правилу фаз, согласно которому n-компонентная гомогенная смесь имеет $(n+1)$ степеней свободы. Ниже будет показано, что в действительности здесь нет никакого противоречия, поскольку при выводе правила фаз не учитывается масса фаз, так как последняя, вообще говоря, не является параметром состояния.

УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

§ 1. Принцип равновесия Гиббса

Условия термодинамического равновесия гетерогенных систем являются следствием принципа равновесия, сформулированного Гиббсом [1], и некоторых физических предпосылок. В настоящем параграфе будут рассмотрены принцип равновесия и критерии различных типов состояний равновесия.

Рассмотрим изолированную n-компонентную систему. Такая система подчинена следующим условиям:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon &= C_\varepsilon, \\ V &= C_V, \\ m_1 &= C_1, \\ m_2 &= C_2, \\ &\cdots \\ m_n &= C_n, \end{aligned}\right\} \tag{2,1}$$

где C_ε, C_V, C_1, C_2, ..., C_n — постоянные.

Если изолированная система находится в неравновесном состоянии, то, согласно второму началу термодинамики, ее энтропия будет самопроизвольно возрастать. Возрастание энтропии изолированной неравновесной системы возможно лишь благодаря необратимому перераспределению энергии и веществ между ее различными частями. Когда обмен теплом и веществами между частями изолированной системы станет обратимым, энтропия системы примет постоянное значение в строгом соответствии с заданными значениями энергии, объема системы и масс веществ.

Как известно, второе начало термодинамики, в отличие от первого начала, носит не абсолютный, а относительный характер. Сформулированное свойство энтропии изолированной системы имеет вероятностный характер в том смысле, что возможно и самопроизвольное уменьшение энтропии изолированной системы, хотя такого рода заметные изменения энтропии макроскопических систем чрезвычайно маловероятны.

На основании изложенного возможно сформулировать следующее фундаментальное положение, называемое *принципом равновесия Гиббса: изолированная система находится в состоянии равновесия, если ее энтропия при всех возможных изменениях, совместимых с условиями изоляции, остается постоянной или уменьшается.*

Сформулированное положение можно записать следующим образом:

$$(\delta\eta)_{\varepsilon,\ V,\ m_1,\ \ldots,\ m_n} \leqslant 0, \tag{2,2}$$

где δ означает возможные (виртуальные) изменения первого порядка малости. Выражение (2,2) должно истолковываться в соответствии с общепринятым пониманием дифференциальных выражений. Знак равенства в (2,2) имеет место при протекании в системе обратимых процессов, а знак неравенства — при протекании в системе необратимых процессов. В случае изолированных систем последние могут иметь только флуктуационный характер.

Соотношение (2,2) выражает тот факт, что *энтропия изолированной системы имеет для состояния равновесия условный максимум.* Максимальное значение энтропии изолированной системы определяется заданными значениями энергии и объема системы, а также масс компонентов.

Эквивалентную формулировку принципа равновесия можно дать с помощью внутренней энергии.

Согласно уравнению (1,1), справедливо

$$(d\varepsilon = Td\eta)_{V,\ m_1,\ \ldots,\ m_n}. \tag{2,3}$$

Поскольку T — величина положительная, то, согласно (2,3), внутренняя энергия и энтропия в случае равновесных процессов изменяются всегда симбатно. Для неравновесных процессов равенство (2,3), вообще говоря, не выполняется. Однако и в этом случае путем сообщения или отнятия теплоты возможно добиться одновременного возрастания или уменьшения внутренней энергии и энтропии.

Рассмотрим неравновесную систему при заданных значениях объема и общих чисел молей компонентов (система может быть и гетерогенной). Энтропия такой системы будет самопроизвольно возрастать. Для того чтобы воспрепятствовать этому, необходимо соответствующим образом отнимать от системы теплоту. При поддержании таким образом энтропии постоянной внутренняя энергия системы будет уменьшаться до тех пор, пока не будет достигнуто состояние равновесия. Следовательно, при приближении системы к состоянию равновесия внутренняя энергия системы уменьшается, если энтропия и объем системы, а также числа молей компонентов поддерживаются постоянными. Таким образом, *для состояния рав-*

новесия внутренняя энергия системы имеет условный минимум.

Следовательно, принцип равновесия можно сформулировать с помощью внутренней энергии следующим образом:

система находится в состоянии равновесия, если ее внутренняя энергия при всех процессах, не нарушающих условия постоянства энтропии, объема и общих количеств компонентов, остается постоянной или возрастает.

Таким образом, справедливо

$$(\delta\varepsilon)_{\eta, V, m_1, \ldots, m_n} \geqslant 0. \qquad (2,4)$$

Необходимо отметить, что первая формулировка принципа равновесия требует полной изоляции системы, включая и тепловую изоляцию (условие адиабатичности). Вторая формулировка принципа равновесия предполагает, что между системой и окружающей средой происходит теплообмен.

Опыт показывает, что возможны различные типы равновесных состояний: стабильные, метастабильные, нейтральные (иногда сюда относят и лабильные), и что, следовательно, энтропия и энергия могут принимать несколько постоянных значений при заданных значениях соответствующих параметров. В связи с существованием нескольких типов равновесных состояний возникает вопрос о критериях, позволяющих различать их между собою.

Как известно, условие экстремума (как безусловного, так и условного) выражается равенством нулю первого дифференциала функции. Тип же экстремума характеризуется знаком и величиной полного приращения функции (Δf), выражаемого через приращения различных порядков следующим образом:

$$\Delta f = \delta f + \frac{\delta^2 f}{2!} + \frac{\delta^3 f}{3!} + \ldots \qquad (2,5)$$

Поэтому, для того чтобы установить вышеназванные критерии, необходимо рассмотреть полные возможные приращения внутренней энергии и энтропии.

Стабильное состояние равновесия

Состояние равновесия системы называется стабильным, если энтропия системы обладает наибольшим значением из всех возможных при заданных значениях внутренней энергии и объема системы, а также количеств всех компонентов.

Иначе говоря, энтропия системы, находящейся в состоянии стабильного равновесия, имеет *абсолютный условный максимум.*

Аналогичное определение стабильного состояния можно дать и с помощью внутренней энергии. Значение последней

для стабильного состояния равновесия имеет *абсолютный условный минимум.*

В системе, находящейся в стабильном состоянии, невозможны какие-либо изменения, сопровождающиеся возрастанием энтропии или уменьшением энергии. Стабильное состояние единственно и является пределом самопроизвольно протекающих процессов. Оно устойчиво как относительно бесконечно малых воздействий, так и относительно конечных воздействий. Поэтому критерии стабильного состояния равновесия могут быть записаны следующим образом:

$$(\Delta\eta)_{\varepsilon,\ V,\ m_1,\ \dots,\ m_n} < 0 \quad \text{при} \quad (\delta\eta)_{\varepsilon,\ V,\ m_1,\ \dots,\ m_n} = 0 \qquad (2,6)$$

и

$$(\Delta\varepsilon)_{\eta,\ V,\ m_1,\ \dots,\ m_n} > 0 \quad \text{при} \quad (\delta\varepsilon)_{\eta,\ V,\ m_1,\ \dots,\ m_n} = 0, \qquad (2,7)$$

где $\Delta\eta$ и $\Delta\varepsilon$ являются полными приращениями энтропии и энергии и могут принимать как бесконечно малые значения, так и конечные.

Метастабильное состояние равновесия

Состояние равновесия называется метастабильным, если, кроме данного состояния, возможны такие состояния равновесия, которым при заданных значениях энергии и объема системы, а также чисел молей компонентов отвечают бóльшие значения энтропии.

Энтропия и внутренняя энергия системы, находящейся в метастабильном состоянии равновесия, имеют *относительные условные экстремумы* (энтропия — относительный условный максимум, энергия — относительный условный минимум).

Метастабильное состояние устойчиво относительно малых воздействий, так как оно при соблюдении мер предосторожности может сохраняться сколь угодно долго. Однако относительно конечных воздействий оно является неустойчивым. В результате конечных воздействий система, находящаяся в таком состоянии, через ряд метастабильных состояний или непосредственно может перейти в стабильное состояние. При этом ее энтропия возрастет на конечную величину и достигнет наибольшего значения из всех возможных при заданных значениях энергии и объема системы и масс компонентов. Если стабильное состояние единственно, то метастабильных состояний может быть несколько.

Из изложенного следует, что критерий (признак) метастабильных состояний дается также неравенствами (2,6) и (2,7). Однако если в случае стабильных состояний указанные неравенства справедливы как для бесконечно малых, так и для конечных изменений состояния, то в случае метастабильных равновесий они справедливы лишь для бесконечно малых изменений состояний.

Примерами метастабильных состояний равновесия являются пересыщенные растворы, переохлажденный пар, перегретая жидкость и т. д.

Нейтральное состояние равновесия

Состояние равновесия называется нейтральным (или безразличным), если возможны изменения состояния, при которых энтропия системы приблизительно не изменяется.

Таким образом, энтропия системы, находящейся в состоянии нейтрального равновесия, имеет *нестрогий максимум*, а внутренняя энергия — *нестрогий минимум*. Такого рода состояния равновесия имеют место на границе устойчивости относительно бесконечно малых изменений и будут рассмотрены ниже в связи с условиями устойчивости. Нейтральное равновесие реализуется не в одном состоянии, а в целой серии состояний. При переходе из одного нейтрального состояния в другое энтропия и энергия системы в первом приближении не изменяются и, следовательно, характеризуются выражениями (2,2) и (2,4) со знаком равенства.

Лабильное состояние

Состояние системы называется лабильным, если его любые бесконечно малые изменения приводят к возрастанию энтропии.

Иногда такие состояния называют лабильными равновесиями. Однако этот термин является неудачным, поскольку в данном случае нельзя говорить о равновесии. *Лабильные состояния — это абсолютно неустойчивые состояния и поэтому являются нереализуемыми.*

Критерии таких состояний можно записать следующим образом:

$$(\Delta\eta)_{\varepsilon, V, m_1, \ldots, m_n} > 0 \tag{2,8}$$

и

$$(\Delta\varepsilon)_{\eta, V, m_1, \ldots, m_n} < 0. \tag{2,9}$$

Как видно из изложенного, классификация типов состояний имеет аналогию с классификацией типов экстремумов.

Известно, что второе начало термодинамики описывает как равновесные, так и неравновесные процессы. Принцип равновесия, являясь следствием второго начала, ограничен только областью равновесных состояний и процессов и в этом отношении он уже второго начала. С другой стороны, он включает в себя понятия различных типов состояний равновесия, установленные опытным путем и не вытекающие из второго начала.

Следует подчеркнуть, что принцип равновесия применим только к подвижным (динамическим) равновесиям, являющимся результатом уравновешивания взаимно противоположных молекулярно-кинетических процессов. В случае подвижного равновесия достаточны бесконечно малые воздействия для того, чтобы сместить его в том или ином направлении.

Принцип равновесия не применим к „замороженным" (ложным) равновесиям, возникающим в результате действия „пассивных сил сопротивления" (Гиббс [1]), препятствующих установлению истинного равновесия. Примером таких „замороженных" состояний является стеклообразное состояние, когда установлению истинного равновесия препятствуют прочные ковалентные связи.

Принцип равновесия Гиббса лежит в основе всей химической термодинамики и, в частности, термодинамики гетерогенных систем.

§ 2. Условия равновесия гетерогенных систем, находящихся в постоянном внешнем силовом поле

На основе принципа равновесия Гиббса и ряда физических предпосылок возможно вывести условия, которым должны удовлетворять гетерогенные системы, находящиеся в состоянии равновесия.

При выводе условий равновесия гетерогенных систем следует различать два случая: 1) внешнее силовое поле отсутствует или можно пренебречь его влиянием на распределение веществ в объеме системы (потенциал поля в пределах объема системы изменяется незначительно); 2) влиянием внешнего силового поля нельзя пренебрегать (в пределах объема системы потенциал поля изменяется заметно). В первом случае будем условно говорить, что поле постоянно, а во втором—переменно.

В настоящем параграфе будет рассмотрен первый случай. Если поле постоянно, то фазы внутри себя будут однородными (как по физическому состоянию, так и по составу). Первоначально будет рассмотрен вывод условий равновесия гетерогенных систем в предположении, что составляющие ее вещества не вступают в химические реакции.

Гетерогенные системы без химических превращений

В дополнение к ранее сформулированным ограничениям предположим, что фазы гетерогенной системы и их телесные комплексы имеют макроскопические размеры. Поэтому можно не учитывать поверхностных явлений, имеющих место на границе раздела фаз.

Следовательно, рассматриваемые гетерогенные системы обладают следующими свойствами: 1) фазы гетерогенной системы однородны; 2) значения аддитивных термодинамических величин для гетерогенной системы равны суммам значений этих величин для сосуществующих фаз; 3) энтропия и термодинамические потенциалы данной фазы зависят лишь от свойств этой фазы; 4) при переходе веществ из одной фазы в другую их молекулярный вес не изменяется.

Первые три свойства являются следствием предположения об отсутствии внешнего поля или его постоянстве и о возможности пренебрегать поверхностными явлениями. Последнее свойство вытекает из предположения, что в системе не протекают химические реакции не только внутри фаз, но и при переходе веществ из одной фазы в другую.

На основании сделанных предположений принцип равновесия Гиббса (2,4) можно записать для n-компонентной r-фазной системы следующим образом:

$$(\delta\varepsilon)_{\eta,\, V,\, m_1,\, \dots,\, m_n} = \left(\delta\varepsilon^{(1)} + \delta\varepsilon^{(2)} + \dots + \delta\varepsilon^{(r)}\right)_{\eta,\, V,\, m_1,\, \dots,\, m_n} \geqslant 0, \tag{2,10}$$

где ε, η, V — энергия, энтропия и объем гетерогенной системы; m_1, m_2, ..., m_n — общие числа молей компонентов, равные суммам чисел молей соответствующих компонентов сосуществующих фаз; $\varepsilon^{(1)}$, $\varepsilon^{(2)}$, $\varepsilon^{(r)}$ — внутренние энергии фаз. (В условии (2,10) учтено 2-е свойство системы.)

Ранее было показано, что внутренняя энергия системы, находящейся в состоянии равновесия, имеет условный минимум. Поэтому задача разыскания условий равновесия гетерогенной системы сводится к нахождению условий, при которых внутренняя энергия системы ε достигает условного минимума.

Запишем в развернутом виде условия постоянства энтропии и объема гетерогенной системы, а также условия постоянства общих чисел молей компонентов следующим образом:

$$\left.\begin{aligned}
\Phi_\eta &\equiv \eta^{(1)} + \eta^{(2)} + \dots + \eta^{(r)} - C_\eta = 0,\\
\Phi_V &\equiv V^{(1)} + V^{(2)} + \dots + V^{(r)} - C_V = 0,\\
\Phi_1 &\equiv m_1^{(1)} + m_1^{(2)} + \dots + m_1^{(r)} - C_1 = 0,\\
&\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\\
\Phi_n &\equiv m_n^{(1)} + m_n^{(2)} + \dots + m_n^{(r)} - C_n = 0,
\end{aligned}\right\} \tag{2,11}$$

где C_η, C_V, C_1, ..., C_n — постоянные величины; $\eta^{(k)}$ и $V^{(k)}$ — энтропия и объем k-й фазы и $m_i^{(k)}$ — число молей i-го компонента в k-й фазе. Соотношения (2,11) являются уравнениями связи, накладывающими ограничения на изменения параметров состояния гетерогенной системы.

Для нахождения условий, при которых энергия системы ε принимает условный минимум, применим метод постоянных множителей (метод Лагранжа).

Введем следующую функцию Φ:

$$\Phi \equiv \varepsilon + \lambda_\eta \Phi_\eta + \lambda_V \Phi_V + \lambda_1 \Phi_1 + \ldots + \lambda_n \Phi_n, \qquad (2,12)$$

где λ_η, λ_V, λ_1, ..., λ_n — постоянные множители.

Как известно, составленная таким образом функция Φ будет иметь безусловный минимум, когда внутренняя энергия гетерогенной системы ε достигает условного минимума. Следовательно, частные производные функции Φ по параметрам состояния гетерогенной системы для состояния равновесия равны нулю.

Функция Φ, так же, как и внутренняя энергия системы, зависит от следующих параметров: $\eta^{(1)}, \ldots, \eta^{(r)}, V^{(1)}, \ldots, V^{(r)}, m_1^{(1)}, \ldots, m_1^{(r)}, m_2^{(1)}, \ldots, m_2^{(r)}, \ldots, m_n^{(1)}, \ldots, m_n^{(r)}$. Для нахождения условий равновесия гетерогенной системы необходимо найти частные производные функции Φ по указанным параметрам и приравнять их нулю. Согласно уравнениям (2,11) и (2,12) находим:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta^{(k)}} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta^{(k)}} + \lambda_\eta \frac{\partial \Phi_\eta}{\partial \eta^{(k)}} = T^{(k)} + \lambda_\eta = 0,$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial V^{(k)}} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial V^{(k)}} + \lambda_V \frac{\partial \Phi_V}{\partial V^{(k)}} = -P^{(k)} + \lambda_V = 0,$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial m_i^{(k)}} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial m_i^{(k)}} + \lambda_i \frac{\partial \Phi_i}{\partial m_i^{(k)}} = \mu_i^{(k)} + \lambda_i = 0,$$

где $i = 1, 2, \ldots, n$, и $k = 1, 2, \ldots, r$; $T^{(k)}$ и $P^{(k)}$ — температура и давление k-й фазы и $\mu_i^{(k)}$ — молярный химический потенциал i-го компонента k-й фазы. (При нахождении производных ε учитывались 1-е и 3-е свойства системы.)

Следовательно, условия равновесия гетерогенной системы имеют вид:

$$\left.\begin{array}{l} T^{(1)} = T^{(2)} = \ldots = T^{(r)}, \\ P^{(1)} = P^{(2)} = \ldots = P^{(r)}, \\ \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \ldots = \mu_1^{(r)}, \\ \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \ldots = \mu_2^{(r)}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mu_n^{(1)} = \mu_n^{(2)} = \ldots = \mu_n^{(r)} \end{array}\right\}. \qquad (2,13)$$

При выводе условий равновесия предполагалось, что все компоненты содержатся во всех фазах. Легко заметить, что это предположение не вносит никаких ограничений в условия равновесия (2,13). Надо только учитывать, что если дан-

ный компонент содержится не во всех фазах, то в условиях равновесия (2,13) будут отсутствовать уравнения, относящиеся к данному компоненту и фазам, в которых отсутствует этот компонент.

Таким образом, *если рассматриваемая n-компонентная r-фазная система находится в состоянии равновесия, то температура, давление и молярные химические потенциалы всех компонентов в сосуществующих фазах одинаковы.*

Гетерогенные системы с химическими превращениями

Обратимся теперь к гетерогенным системам, в которых протекают обратимые химические реакции. Предполагается, что в остальном гетерогенная система обладает теми же свойствами, что и в предшествующем случае.

Ради определенности рассмотрим n-компонентную r-фазную систему, полученную смешением $(n-1)$ веществ — A_1, A_2, ..., A_{n-1}, из которых первые два вступают в обратимую реакцию

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftarrows \nu_n A_n + \nu_{n+1} A_{n+1}, \qquad (2,14)$$

где ν_i — стехиометрический коэффициент.

Пусть C_1, C_2, ..., C_{n-1} — значения чисел молей смешиваемых веществ. Эти величины описывают *брутто-состав* гетерогенной системы (состав в момент смешения). Для закрытых систем они являются постоянными. После установления химического равновесия система будет состоять из $(n+1)$ веществ — A_1, A_2, ..., A_{n+1}, числа молей которых равны соответственно m_1, m_2, ..., m_{n+1}. Последние величины характеризуют *истинный состав* гетерогенной системы (но, конечно, не составы сосуществующих фаз). Для веществ, не принимающих участия в реакции (A_3, A_4, ..., A_{n-1}), величины C_i и m_i равны.

Запишем теперь уравнения связи для рассматриваемой системы.

Очевидно, что первые два уравнения в (2,11) справедливы и в данном случае. Остаются также в силе и уравнения связи для чисел молей тех веществ, которые не принимают участия в химической реакции. При составлении же уравнений связи для чисел молей веществ A_1 и A_2 надо иметь в виду, что истинные значения чисел молей этих веществ (m_1 и m_2) не равны их значениям в момент смешения (C_1 и C_2), так как часть веществ A_1 и A_2 расходуется на образование веществ A_n и A_{n+1}, согласно уравнению химической реакции (2,14). Поэтому уравнения связи для рассматриваемой гетерогенной системы имеют следующий вид:

$$\left.\begin{aligned}
&\Phi_\eta \equiv \sum_{k=1}^{r} \eta^{(k)} - C_\eta = 0,\\
&\Phi_V \equiv \sum_{k=1}^{r} V^{(k)} - C_V = 0,\\
&\Phi_1 \equiv \sum_{k=1}^{r} m_1^{(k)} + \frac{\nu_1}{\nu_n}\sum_{k=1}^{r} m_n^{(k)} - C_1 = 0,\\
&\Phi_2 \equiv \sum_{k=1}^{r} m_2^{(k)} + \frac{\nu_2}{\nu_n}\sum_{k=1}^{r} m_n^{(k)} - C_2 = 0,\\
&\Phi_3 \equiv \sum_{k=1}^{r} m_3^{(k)} - C_3 = 0,\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\Phi_{n-1} \equiv \sum_{k=1}^{r} m_{n-1}^{(k)} - C_{n-1} = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{2,15}$$

Первые слагаемые в выражениях для Φ_1 и Φ_2 суть общие числа молей веществ A_1 и A_2, существующих в свободном состоянии, а вторые слагаемые — количества веществ A_1 и A_2, израсходованные на образование веществ A_n и A_{n+1}.

Легко заметить, что уравнения связи (2,11), справедливые для систем, в которых вещества не вступают в химические реакции, являются частным случаем уравнений связи типа (2,15), справедливых для систем с химическими превращениями. Действительно, если химические реакции не протекают, то уравнения (2,15) переходят в (2,11).

Отсюда следует, что условия равновесия (2,13), выведенные для гетерогенных систем без химических превращений, справедливы и для систем с химическими превращениями. Однако если для систем первого класса они необходимы и достаточны, то для систем второго класса они лишь необходимы.

При выводе дополнительных условий равновесия гетерогенных систем, в которых протекают химические реакции, следует учесть, что изменения чисел молей веществ, принимающих участие в обратимой реакции, взаимно связаны согласно уравнению реакции. Так, для рассматриваемого случая справедливо

$$|\delta m_1^{(k)}| : |\delta m_2^{(k)}| : |\delta m_n^{(k)}| : |\delta m_{n+1}^{(k)}| = \nu_1 : \nu_2 : \nu_n : \nu_{n+1}, \tag{2,16}$$

где прямые скобки указывают на то, что берутся абсолютные значения приращений чисел молей.

Приращения чисел молей веществ, символы которых стоят в различных частях уравнения реакции (2,14), имеют различные знаки.

Таким образом, внутренняя энергия системы как функция чисел молей всех веществ — $A_1, A_2, \ldots, A_{n+1}$, — с точки зрения математической, зависит не только от простых, но и от сложных аргументов.

Дифференцирование функции Ф, составленной согласно (2,12) с помощью уравнений связи (2,15), по числу молей, например, вещества A_1 в k-й фазе и приравнивание результата дифференцирования нулю дает

$$\frac{\partial \Phi}{\partial m_1^{(k)}} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial m_1^{(k)}} + \frac{\partial \varepsilon}{dm_2^{(k)}} \cdot \frac{dm_2^{(k)}}{dm_1^{(k)}} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial m_n^{(k)}} \cdot \frac{dm_n^{(k)}}{dm_1^{(k)}} + \\ + \frac{\partial \varepsilon}{\partial m_{n+1}^{(k)}} \cdot \frac{dm_{n+1}^{(k)}}{dm_1^{(k)}} + \lambda_1 \left(1 + \frac{\nu_1}{\nu_n} \cdot \frac{dm_n^{(k)}}{dm_1^{(k)}}\right) + \\ + \lambda_2 \left(\frac{dm_2^{(k)}}{dm_1^{(k)}} + \frac{\nu_2}{\nu_n} \cdot \frac{dm_n^{(k)}}{dm_1^{(k)}}\right) = 0.$$

Принимая во внимание выражение (2,16), окончательно получаем

$$\nu_1 \mu_1^{(k)} + \nu_2 \mu_2^{(k)} = \nu_n \mu_n^{(k)} + \nu_{n+1} \mu_{n+1}^{(k)}. \qquad (2,17)$$

Легко убедиться, что приравнивание нулю производных функции Ф по числам молей других веществ, принимающих участие в реакции, приводит также к уравнению (2,17).

Уравнение (2,17) выражает условие химического равновесия в k-й фазе. Во всех других фазах, в которых протекает данная реакция, условие химического равновесия выражается аналогично, поскольку, согласно условию (2,13), химические потенциалы веществ имеют одинаковые значения в сосуществующих фазах. Поэтому уравнение (2,17), несмотря на то, что реакция может протекать в нескольких сосуществующих фазах, следует рассматривать как одно уравнение связи.

Таким образом, в случае гетерогенных систем, в которых протекают химические реакции, условия равновесия описываются уравнениями (2,13) совместно с уравнениями типа

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0, \qquad (2,18)$$

число которых равно числу независимо протекающих обратимых реакций.

Уравнения (2,13) и (2,18) дают необходимые и достаточные условия равновесия гетерогенных систем с химическими превращениями. Они были выведены Гиббсом [1].

При составлении уравнений связи (2,15) не учитывалась возможность изменения молекулярных весов веществ при переходе последних из одних фаз в другие (химические реакции на границе раздела фаз). Между тем такого рода явление, очевидно, не является редким.

При применении условий равновесия (2,13) к системам, содержащим вещества, которые при переходе фазовых границ изменяют свой молекулярный вес, молярные химические потенциалы будут иметь условный характер в том смысле, что они относятся не к истинным, а к условным значениям молекулярных весов. Для того чтобы избежать этой условности, можно поступить двояким образом.

Очевидно, что если массы веществ выражать не в молярных, а в весовых единицах, то закон сохранения массы будет выполняться во всех случаях. Обозначим через $g_i^{(k)}$ массу i-го вещества в k-й фазе, выраженную в весовых единицах. Тогда уравнения связи для масс компонентов, независимо от того, изменяются или не изменяются молекулярные веса веществ при фазовых переходах, запишутся следующим образом:

$$\Phi_i \equiv g_i^{(1)} + g_i^{(2)} + \ldots + g_i^{(r)} - C_i = 0, \qquad (2,19)$$

где $i = 1$, 2 и т. д.

Уравнения связи (2,19) совершенно аналогичны последним уравнениям в (2,11). Поэтому условия равновесия (2,13), если под $\mu_i^{(k)}$ подразумевать не молярные, а *удельные химические потенциалы* (т. е. химические потенциалы, отнесенные к единице веса), будут справедливы как для систем без химических превращений, так и для систем с химическими превращениями на границе раздела фаз.

Удельные химические потенциалы, в отличие от молярных, всегда являются истинными. Их задание не связано со знанием химических процессов, сопровождающих переход веществ из одних фаз в другие.

Если же массы веществ задавать в молярных единицах, то при записи условий равновесия гетерогенных систем с помощью истинных молярных химических потенциалов необходимо учесть химические превращения веществ на границах раздела фаз, подобно тому, как ранее учитывались обратимые химические реакции, протекающие внутри фаз.

§ 3. Условия равновесия гетерогенных систем, находящихся в переменном внешнем силовом поле

Предположим, что гетерогенная система, в которой не происходит химических превращений, находится в переменном силовом поле. В этом случае термодинамические потенциалы будут функциями не только внутренних, но и внешних параметров, описывающих положение систем относительно источников внешних сил. При изменении положения системы в переменном силовом поле значения термодинамических потенциалов будут изменяться.

Обозначим через X_i обобщенные силы (напряженность электрического и магнитного полей и т. д.), а через a_i — обобщенные (внешние) координаты (электрическая и магнитная поляризация и др.).

Тогда фундаментальные уравнения можно записать следующим образом:

$$d\varepsilon = Td\eta - PdV + \sum_{i=1}^{s} X_i da_i + \sum_{i=1}^{n} \mathrm{M}_i dm_i, \tag{2,20}$$

$$d\varkappa = Td\eta + VdP + \sum_{i=1}^{s} a_i dX_i + \sum_{i=1}^{n} \mathrm{M}_i dm_i, \tag{2,21}$$

$$d\psi = -\eta dT - PdV - \sum_{i=1}^{s} X_i da_i + \sum_{i=1}^{n} \mathrm{M}_i dm_i, \tag{2,22}$$

$$d\zeta = -\eta dT + VdP + \sum_{i=1}^{s} a_i dX_i + \sum_{i=1}^{n} \mathrm{M}_i dm_i, \tag{2,23}$$

где M_i — *полный потенциал* [1, 2], являющийся аналогом химического потенциала и определяемый по формулам

$$\mathrm{M}_i \equiv \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial m_i}\right)_{\eta,\, V,\, a_k,\, m_{k\neq i}} = \left(\frac{\partial\varkappa}{\partial m_i}\right)_{\eta,\, P,\, X_k,\, m_{k\neq i}} =$$

$$= \left(\frac{\partial\psi}{\partial m_i}\right)_{T,\, V,\, a_k,\, m_{k\neq i}} = \left(\frac{\partial\zeta}{\partial m_i}\right)_{T,\, P,\, X_k,\, m_{k\neq i}}. \tag{2,24}$$

Так как при наличии внешнего поля внутренняя энергия системы является функцией обобщенных координат, то принцип равновесия Гиббса следует формулировать с учетом этого обстоятельства:

$$(\delta\varepsilon)_{\eta,\, V,\, m_1,\, \ldots,\, m_n,\, a_1,\, \ldots,\, a_s} \geqslant 0. \tag{2,25}$$

Следовательно, система, существующая в переменном силовом поле, находится в состоянии равновесия, если ее внутренняя энергия при всех процессах, совместимых с условиями постоянства энтропии и объема системы, масс компонентов и не изменяющих положение системы во внешнем поле, остается постоянной или возрастает.

Свойства системы, находящейся в переменном силовом поле, зависят от внешних координат и, следовательно, имеют различные значения в различных частях системы. Поэтому для дальнейших выводов полезно ввести понятие удельных величин энергии, энтропии и масс компонентов, т. е. величин, отнесенных к единице объема.

С помощью этих величин и с учетом неоднородности фаз гетерогенной системы уравнения связи можно записать следующим образом:

$$\left.\begin{aligned}
\Phi_\eta &\equiv \sum_{k=1}^{r} \int \overline{\eta}^{(k)} dV^{(k)} - C_\eta = 0,\\
\Phi_V &\equiv \sum_{k=1}^{r} \int dV^{(k)} - C_V = 0,\\
\Phi_1 &\equiv \sum_{k=1}^{r} \int \overline{m}_1^{(k)} dV^{(k)} - C_1 = 0,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
\Phi_n &\equiv \sum_{k=1}^{r} \int \overline{m}_n^{(k)} dV^{(k)} - C_n = 0,
\end{aligned}\right\} \qquad (2,26)$$

где интегрирование проводится по объему k-й фазы, а суммирование — по фазам.

Внутренняя энергия системы выражается формулой

$$\varepsilon = \sum_{k=1}^{r} \int \overline{\varepsilon}^{(k)} dV^{(k)}. \qquad (2,27)$$

В формулах (2,26) и (2,27) величины $\overline{\varepsilon}^{(k)}$, $\overline{\eta}^{(k)}$, $\overline{m}_1^{(k)}$, ..., $\overline{m}_n^{(k)}$ являются энергией, энтропией и массами компонентов, отнесенными к единице объема k-й фазы. Они, разумеется, являются функциями внешних координат.

Для состояния равновесия гетерогенной системы, находящейся во внешнем поле, функция

$$\Phi \equiv \sum_{k=1}^{r} \int (\overline{\varepsilon}^{(k)} + \lambda_\eta \overline{\eta}^{(k)} + \lambda_V + \lambda_1 \overline{m}_1^{(k)} + \ldots + \lambda_n \overline{m}_n^{(k)})\, dV^{(k)} \qquad (2,28)$$

должна иметь безусловный экстремум.

Следует отметить, что в этом выражении все удельные величины относятся к данному элементу объема $dV^{(k)}$ фазы, в то время как постоянные множители λ_η, λ_V, λ_1, ..., λ_n относятся ко всей системе. Полагаем, что элементы объема $dV^{(k)}$ неизменны.

Для состояния равновесия системы имеем

$$\delta\Phi = \sum_{k=1}^{r} \int \delta (\overline{\varepsilon}^{(k)} + \lambda_\eta \overline{\eta}^{(k)} + \lambda_1 \overline{m}_1^{(k)} + \ldots + \lambda_n \overline{m}_n^{(k)})\, dV^{(k)} = 0. \qquad (2,29)$$

При закрепленном положении системы во внешнем поле в каждом элементе объема возможно изменение температуры и масс компонентов за счет перераспределения тепла и масс

веществ. Поскольку разбивка на элементарные объемы является произвольной, согласно уравнению (2,29) для состояния равновесия должно выполниться условие

$$\delta\left(\overline{\varepsilon}^{(k)}+\lambda_\eta\overline{\eta}^{k}+\lambda_1\overline{m}_1^{(k)}+\ldots+\lambda_n\overline{m}_n^{(k)}\right)=0, \qquad (2,30)$$

или в развернутом виде

$$\left[\frac{\partial}{\partial T^{(k)}}\left(\overline{\varepsilon}^{(k)}+\lambda_\eta\overline{\eta}^{(k)}+\lambda_1\overline{m}_1^{(k)}+\ldots+\lambda_n\overline{m}_n^{(k)}\right)\right]_{V^{(k)},\,\overline{m}_1^{(k)},\,\ldots,\,\overline{m}_n^{(k)},\,a_1,\,\ldots,\,a_s}\delta T^{(k)}+$$

$$+\left[\frac{\partial}{\partial m_1^{(k)}}\left(\overline{\varepsilon}^{(k)}+\lambda_\eta\overline{\eta}^{(k)}+\lambda_1\overline{m}_1^{(k)}+\ldots+\lambda_n\overline{m}_n^{(k)}\right)\right]_{V^{(k)},\,T^{(k)},\,\overline{m}_2^{(k)},\,\ldots,\,\overline{m}_n^{(k)},\,a_1,\,\ldots,\,a_s}\delta\overline{m}_1^{(k)}+$$

$$+\ldots+\left[\frac{\partial}{\partial m_n^{(k)}}\left(\overline{\varepsilon}^{(k)}+\lambda_\eta\overline{\eta}^{(k)}+\lambda_1\overline{m}_1^{(k)}+\ldots+\lambda_n\overline{m}_n^{(k)}\right)\right]_{V^{(k)}\,T^{(k)},\,\overline{m}_1^{(k)},\,\ldots,\,\overline{m}_{n-1}^{(k)},\,a_1,\,\ldots,\,a_s}\delta\overline{m}_n^{(k)}=0. \qquad (2,31)$$

Так как величины $\delta T^{(k)}$, $\delta\overline{m}_1^{(k)}$, ..., $\delta\overline{m}_n^{(k)}$ являются независимыми, то производные, стоящие в квадратных скобках, должны быть равны нулю.

Если учесть, что, согласно уравнению (2,20), справедливо

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}=T\frac{\partial\eta}{\partial T}, \qquad (2,32)$$

то из уравнения (2,31) следует:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial\overline{\varepsilon}^{(k)}}{\partial T^{(k)}}+\lambda_\eta\frac{\partial\overline{\eta}^{(k)}}{\partial T^{(k)}}=\frac{\partial\overline{\eta}^{(k)}}{\partial T^{(k)}}\left(T^{(k)}+\lambda_\eta\right)=0,\\
&\frac{\partial}{\partial\overline{m}_1^{(k)}}\left(\overline{\varepsilon}^{(k)}-T^{(k)}\overline{\eta}^{(k)}\right)+\lambda_1=\frac{\partial\overline{\psi}^{(k)}}{\partial\overline{m}_1^{(k)}}+\lambda_1=0,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\frac{\partial}{\partial\overline{m}_n^{(k)}}\left(\overline{\varepsilon}^{(k)}-T^{(k)}\overline{\eta}^{(k)}\right)+\lambda_n+\frac{\partial\overline{\psi}^{(k)}}{\partial\overline{m}_1^{(k)}}+\lambda_n=0.
\end{aligned}\right\} \qquad (2,33)$$

Частные производные в уравнениях (2,33) берутся при тех же условиях, что и в выражении (2,31).

Поскольку, согласно выводу, величины λ_η, λ_1, ..., λ_n относятся ко всей системе, то из выражения (2,33) следует, что $T^{(k)}$ и производные $\frac{\partial\overline{\psi}^{(k)}}{\partial\overline{m}_1^{(k)}}$, ..., $\frac{\partial\overline{\psi}^{(k)}}{\partial\overline{m}_n^{(k)}}$ имеют одно и то же значение для всех элементов объема dV во всех фазах.

Очевидно, что

$$M_i^{(k)} = \left(\frac{\partial \overline{\psi}^{(k)}}{\partial \overline{m}_i^{(k)}}\right)_{V^{(k)},\ T^{(k)},\ \overline{m}_{j \neq i}^{(k)},\ a_1, \ldots,\ a_s}. \qquad (2,34)$$

Тогда, согласно уравнениям (2,33), справедливо

$$\left.\begin{array}{l} T^{(1)} = T^{(2)} = \ldots = T^{(r)}, \\ M_1^{(1)} = M_1^{(2)} = \ldots = M_1^{(r)}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ M_n^{(1)} = M_n^{(2)} = \ldots = M_n^{(r)}. \end{array}\right\} \qquad (2,35)$$

Вскроем физический смысл величины $M_i^{(k)}$ — полного потенциала i-го компонента в k-й фазе. Пусть u — потенциальная энергия единицы веса вещества. Тогда

$$\overline{\psi}^{(k)} = [\overline{\psi}^{(k)}]_{u=0} + u \sum_{i=1}^{n} A_i \overline{m}_i^{(k)}, \qquad (2,36)$$

где $[\overline{\psi}^{(k)}]_{u=0}$ — значение удельного термодинамического потенциала Гельмгольца в отсутствие внешнего поля и A_i — молекулярный вес i-го вещества. Дифференцирование выражения (2,36) по $\overline{m}_i^{(k)}$ дает

$$M_i^{(k)} = \mu_i^{(k)} + A_i u. \qquad (2,37)$$

Таким образом, полный потенциал учитывает потенциальную энергию, обусловленную внешним полем.

Слагаемое $A_i u$ будет постоянной величиной, если внешнее поле постоянно. Тогда из условия равновесия гетерогенной системы, находящейся во внешнем поле, (2,35) получим ранее выведенные условия равновесия (2,13).

Следовательно, выводы, рассмотренные в предшествующем параграфе, справедливы как в отсутствие внешнего поля, так и при существовании внешнего поля, если потенциал последнего приблизительно постоянен. *Если же поле переменно, то, как видно из уравнений (2,35), для состояния равновесия гетерогенной системы необходимо постоянство температуры и полных потенциалов.*

При наличии переменного внешнего поля в различных частях системы давление имеет различные значения. Условие равенства давления в сосуществующих фазах выполняется лишь при отсутствии внешнего поля или при наличии постоянного поля. Чтобы убедиться в этом, обратимся к фундаментальному уравнению (1,10).

Согласно уравнениям (2,35), температура и полные потенциалы во всех частях равновесной системы имеют одно и то же значение ($T = \text{const}$ и $M_i = \text{const}$). Тогда из выражения (2,37) следует

$$d\mu_i^{(k)} = -A_i du. \qquad (2,38)$$

Равенство (2,38) указывает на то, что при переходе из одного элемента объема системы в другой значение химического потенциала изменяется, если при этом изменяется потенциал внешнего поля. Согласно выражению (2,38), уравнение (1,10) принимает вид

$$VdP + du\sum_{i=1}^{n} A_i m_i = 0. \qquad (2,39)$$

Из выражения (2,39) видно, что если внешнее силовое поле переменно ($du \neq 0$), то давление в различных элементах объема системы имеет различные значения. При отсутствии внешнего поля ($u = 0$) или при наличии постоянного внешнего поля ($u = \text{const}$) давление будет иметь одно и то же значение в различных частях системы. В этом случае будет выполняться условие равновесия гетерогенной системы (2,13).

Из изложенного видно, что условие постоянства давления в различных частях системы является следствием условий постоянства температуры и химических потенциалов.

Результаты настоящего параграфа позволяют сделать следующие выводы:

1. *Условие равенства температур всех частей системы для состояния равновесия является совершенно общим и всегда выполняется.*

2. *В зависимости от того, существует ли внешнее поле и если существует, то какое именно (постоянное или переменное), должно выполняться условие равенства химических потенциалов или полных потенциалов для всех веществ во всех фазах, в которых они присутствуют.*

3. *Условие равенства давлений в сосуществующих фазах не имеет самостоятельного значения и является следствием выполнения условий равенства температур фаз и химических потенциалов веществ, поэтому это условие выполняется, если внешнее поле отсутствует или постоянно.*

§ 4. Различные формулировки принципа равновесия

Ранее были даны формулировки принципа равновесия Гиббса с помощью энтропии и внутренней энергии. Следует рассмотреть и другие возможные формулировки.

Как видно из фундаментального уравнения (1.3), энтальпия имеет условный экстремум при постоянстве энтропии. давления и масс всех компонентов. Можно показать, что энтальпия для состояния равновесия имеет условный минимум.

Так как

$$\chi = \varepsilon + PV, \qquad (2,40)$$

то, согласно выражению (2,4), справедливо

$$(\delta\chi - V\delta P)_{\eta, V, m_1, \ldots, m_n} \geqslant 0. \qquad (2,41)$$

Условие постоянства объема системы будет, в частности, выполняться тогда, когда неизменны объемы сосуществующих фаз. При отсутствии внешнего поля или при существовании системы в постоянном внешнем поле это возможно тогда, когда давление во всех фазах одинаково. Поэтому из выражения (2,41) при указанных условиях следует

$$(\delta\chi)_{\eta, P, m_1, \ldots, m_n} \geqslant 0. \qquad (2,42)$$

Таким образом, *система находится в состоянии равновесия, если ее энтальпия при всех процессах, не нарушающих условия постоянства энтропии, давления и общих количеств всех компонентов, остается постоянной или возрастает.*

Согласно фундаментальному уравнению (1,4), термодинамический потенциал Гельмгольца имеет для состояния равновесия условный экстремум при постоянстве температуры, объема и масс всех компонентов. Покажем, что этот потенциал имеет условный минимум для состояния равновесия.

Так как

$$\psi = \varepsilon - T\eta, \qquad (2,43)$$

то, согласно выражению (2,4), для состояния равновесия должно выполняться условие

$$(\delta\psi + \eta dT)_{T, V, m_1, m_2, \ldots, m_n} \geqslant 0. \qquad (2,44)$$

Условие постоянства энтропии системы соблюдается, в частности, при постоянстве энтропии каждой из сосуществующих фаз. Но для этого необходимо, чтобы между фазами не существовало необратимого теплообмена. Это возможно при постоянстве температуры во всех частях системы. Поэтому из выражения (2,44) следует

$$(\delta\psi)_{T, V, m_1, m_2, \ldots, m_n} \geqslant 0. \qquad (2,45)$$

Таким образом, *система находится в состоянии равновесия, если изотермический потенциал при всех процессах, не нарушающих условия постоянства температуры, объема и масс компонентов, остается постоянным или возрастает.*

Из фундаментального уравнения (1,5) следует, что термодинамический потенциал Гиббса имеет условный экстремум при постоянстве температуры, давления и масс компонентов. Если учесть, что

$$\zeta = \psi + PV, \qquad (2,46)$$

то, согласно выражению (2,45), должно выполняться условие

$$(\delta\zeta - V\delta P)_{T, m_1, m_2, \ldots, m_n} \geqslant 0. \qquad (2,47)$$

Путем рассуждений, использованных при выводе условия (2,42), можно показать, что справедливо

$$(\delta\zeta)_{T,P,m_1,m_2,\ldots,m_n} \geqslant 0. \qquad (2,48)$$

Следовательно, *система находится в состоянии равновесия, если изобарический потенциал при всех процессах, не нарушающих условия постоянства температуры, давления и масс компонентов, остается постоянным или возрастает.*

Рассмотренные формулировки принципа равновесия Гиббса являются эквивалентными, но не тождественными.

Они эквивалентны в том смысле, что из одной формулировки при известных допущениях следуют все остальные. Однако они не тождественны, поскольку их содержание и применимость подчинены различным условиях существования систем. Поэтому при применении принципа равновесия Гиббса к какой-нибудь конкретной системе надо выбирать ту формулировку принципа, которая отвечает условиям существования системы. Условие применимости той или иной формулировки принципа выражается в закреплении определенного набора термодинамических параметров.

Рассмотрим некоторые особенности рассмотренных выше формулировок принципа равновесия Гиббса.

Ранее было показано, что условие постоянства давления в системе выполняется лишь в тех случаях, когда внешнее поле или отсутствует, или постоянно. Кроме того, при выводе условий равновесия гетерогенной системы предполагалось, что фазы имеют макроскопические размеры, и поэтому поверхностные явления можно не учитывать. Выполнение этого требования также необходимо, чтобы выполнялось условие постоянства давления в системе. Поэтому формулировки принципа равновесия (2,42) и (2,48), данные с помощью энтальпии и термодинамического потенциала Гиббса и требующие постоянства давления, справедливы только при выполнении указанных требований.

Формулировки принципа равновесия с помощью термодинамических потенциалов ψ (2,45) и ζ (2,48) предполагают, что система уже находится в состоянии термического равновесия. Поскольку условие постоянства температуры при равновесии системы всегда выполняется, то это не накладывает никаких ограничений на применимость указанных формулировок.

Формулировки принципа равновесия, выраженные через энтропию, внутреннюю энергию и изотермический потенциал, являются совершенно общими в том смысле, что они справедливы как в отсутствие внешнего поля, так и при существовании постоянного или переменного поля. Они приложимы также и к дисперсным системам.

КРИТЕРИИ УСТОЙЧИВОСТИ

§ 1. Критерии устойчивости фаз относительно прерывных изменений состояния

Критерии устойчивости относительно конечных (прерывных) и бесконечно малых (непрерывных) изменений состояния наряду с принципом равновесия образуют основу химической термодинамики и, в частности, термодинамики гетерогенных систем. Эти критерии были установлены Гиббсом [1].

При обсуждении условий равновесия гетерогенных систем мысленно предполагалось, что в системе не образуются новые фазы и что, следовательно, в результате процессов, протекающих в системе, лишь непрерывно изменяются свойства фаз. В настоящем параграфе будет рассмотрено приложение принципа равновесия к гетерогенным системам, в которых образуются новые фазы, отличающиеся по своему состоянию от первоначально существующих фаз конечным образом.

В последующем первоначально существовавшие фазы будут называться *старыми* фазами, а вновь образовавшиеся фазы — *новыми*.

Поскольку между старыми и новыми фазами не существует резкой границы, то прохождение последней весьма неопределенно. Поэтому условимся проводить границу между старыми и новыми фазами так, чтобы старые фазы вплоть до границы с новыми фазами были гомогенными.

Внутренняя энергия гетерогенной системы, в которой наряду с r старыми фазами имеется s новых фаз, равна

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{r} \varepsilon^{(i)} + \sum_{k=1}^{s} \varepsilon^{(k)}. \qquad (3,1)$$

Здесь и в дальнейшем величины, относящиеся к старым фазам, употребляются с верхним индексом i, а величины, относящиеся к новым фазам, — с верхним индексом k.

Предположим, как это делалось ранее, что система получена путем смешения C_1, C_2, ... , C_{n-1} молей веществ A_1, A_2, ...

..., A_{n-1} и что в системе имеет место обратимая реакция, например, следующего вида:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftarrows \nu_n A_n + \nu_{n+1} A_{n+1}.$$

Тогда принцип равновесия для рассматриваемой системы запишется следующим образом:

$$\left[\sum_{i=1}^{r} \delta\varepsilon^{(i)} + \sum_{k=1}^{s} \delta\varepsilon^{(k)}\right]_{\eta,\, V,\, C_1, \ldots,\, C_{n-1}} \geqslant 0. \qquad (3,2)$$

Уравнения

$$\left.\begin{aligned}
&\Phi_\eta \equiv \sum_{i=1}^{r} \eta^{(i)} + \sum_{k=1}^{s} \eta^{(k)} - C_\eta = 0,\\
&\Phi_v \equiv \sum_{i=1}^{r} V^{(i)} + \sum_{k=1}^{s} V^{(k)} - C_v = 0,\\
&\Phi_1 \equiv \sum_{i=1}^{r} m_1^{(i)} + \sum_{k=1}^{s} m_1^{(k)} + \frac{\nu_1}{\nu_n}\left(\sum_{i=1}^{r} m_n^{(i)} + \sum_{k=1}^{s} m_n^{(k)}\right) - C_1 = 0,\\
&\Phi_2 \equiv \sum_{i=1}^{r} m_2^{(i)} + \sum_{k=1}^{s} m_2^{(k)} + \frac{\nu_2}{\nu_n}\left(\sum_{i=1}^{r} m_n^{(i)} + \sum_{k=1}^{s} m_n^{(k)}\right) - C_2 = 0,\\
&\Phi_3 \equiv \sum_{i=1}^{r} m_3^{(i)} + \sum_{k=1}^{s} m_3^{(k)} - C_3 = 0,\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\Phi_{n-1} \equiv \sum_{i=1}^{r} m_{n-1}^{(i)} + \sum_{k=1}^{s} m_{n-1}^{(k)} - C_{n-1} = 0
\end{aligned}\right\} \quad (3,3)$$

выражают условия, при которых внутренняя энергия системы имеет условный минимум. Здесь $m_1, m_2, \ldots, m_n$ — истинные числа молей.

Сравнение уравнений связи (3,3) с ранее рассмотренными уравнениями связи (2,11) и (2,15) показывает, что первые отличаются от последних лишь слагаемыми, относящимися к новым фазам. Поэтому условия равновесия для старых фаз останутся прежними и будут выражаться уравнениями (2,13) и (2,18).

Выясним теперь, какие выводы можно сделать на основании выражений (3,2) и (3,3) относительно новых фаз.

Для этого в выражении (3,2) с помощью фундаментального уравнения (1,1) выразим вариации энергии старых фаз через изменения энтропий, объемов и чисел молей компонентов, учтя условия равновесия гетерогенных систем (2,13).

Тогда получим

$$\left[\sum_{k=1}^{s}\delta\varepsilon^{(k)}+T\sum_{i=1}^{r}\delta\eta^{(i)}-P\sum_{i=1}^{r}\delta V^{(i)}+\right.$$

$$\left.+\mu_1\sum_{i=1}^{r}\delta m_1^{(i)}+\ldots+\mu_{n+1}\sum_{i=1}^{r}\delta m_{n+1}^{(i)}\right]_{\eta, V, C_1, \ldots, C_{n-1}}\geqslant 0. \quad (3,4)$$

Согласно системе уравнений (3,3), справедливо:

$$\left.\begin{aligned}
&\sum_{i=1}^{r}\delta\eta^{(i)}=-\sum_{k=1}^{s}\delta\eta^{(k)},\\
&\sum_{i=1}^{r}\delta V^{(i)}=-\sum_{k=1}^{s}\delta V^{(k)},\\
&\sum_{i=1}^{r}\delta m_1^{(i)}=-\sum_{k=1}^{s}\delta m_1^{(k)}-\frac{\nu_1}{\nu_n}\left(\sum_{i=1}^{r}\delta m_n^{(i)}+\sum_{k=1}^{s}\delta m_n^{(k)}\right),\\
&\sum_{i=1}^{r}\delta m_2^{(i)}=-\sum_{k=1}^{s}\delta m_2^{(k)}-\frac{\nu_2}{\nu_n}\left(\sum_{i=1}^{r}\delta m_n^{(i)}+\sum_{k=1}^{s}\delta m_n^{(k)}\right),\\
&\sum_{i=1}^{r}\delta m_3^{(i)}=-\sum_{k=1}^{s}\delta m_3^{(k)},\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\sum_{i=1}^{r}\delta m_{n-1}^{(i)}=-\sum_{k=1}^{s}\delta m_{n-1}^{(k)}.
\end{aligned}\right\} \quad (3,5)$$

С помощью уравнений (2,16), (2,17) и (3,5) выражение (3,4) можно привести к следующему виду:

$$\left[\sum_{k=1}^{s}\left(\delta\varepsilon^{(k)}-T\delta\eta^{(k)}+P\delta V^{(k)}-\right.\right.$$

$$\left.\left.-\mu_1\delta m_1^{(k)}-\ldots-\mu_{n+1}\delta m_{n+1}^{(k)}\right)\right]_{\eta, V, C_1, \ldots, C_{n-1}}\geqslant 0. \quad (3,6)$$

Так как изменения экстенсивных величин $\varepsilon^{(k)}$, $\eta^{(k)}$, $V^{(k)}$, $m_1^{(k)}, \ldots, m_{n+1}^{(k)}$, относящихся к данной новой фазе, независимы от изменений таких же величин, относящихся к другим новым фазам, то из выражения (3,6) следует

$$\delta\varepsilon^{(k)}-T\delta\eta^{(k)}+P\delta V^{(k)}-\mu_1\delta m_1^{(k)}-\ldots-\mu_{n+1}\delta m_{n+1}^{(k)}\geqslant 0. \quad (3,7)$$

Следует отметить, что в выражениях (3,6) и (3,7) вариации величин относятся к новым фазам, а множители при них — к старым фазам, внутри которых образуются новые фазы. Знак равенства относится к обратимым процессам образования но-

вых фаз, а знак неравенства — к процессам образования новых фаз, нарушающих равновесие системы.

В момент возникновения новые фазы, образующиеся внутри старых фаз, должны находиться непременно в диспергированном состоянии. Поэтому величины $\delta\varepsilon^{(k)}$, $\delta\eta^{(k)}$, $\delta V^{(k)}$ можно интерпретировать соответственно как внутреннюю энергию, энтропию и объем зародыша новой k-й фазы, а $\delta m_1^{(k)}$, $\delta m_2^{(k)}$, ..., $\delta m_{n+1}^{(k)}$ — как числа молей веществ в указанных зародышах. Полученное выражение (3,7) дает дополнительное условие равновесия (если взять знак равенства) относительно образования новых фаз. Оно должно выполняться для каждого зародыша новой фазы.

Поскольку в момент образования новые фазы находятся в раздробленном состоянии (в виде зародышей кристаллов, капель, пузырьков), то при процессах образования новых фаз существенную роль играют поверхностные явления. Это проявляется, в частности, в том, что зародыши новых фаз неоднородны по своим свойствам. Поэтому новые фазы в начальный момент их образования не являются гомогенными. Если же тем не менее новые фазы в диспергированном состоянии рассматривать как гомогенные, то в результате суммирования левой части выражения (3,7) для новых фаз в недиспергированном состоянии получим

$$\varepsilon^{(k)} - T\eta^{(k)} + PV^{(k)} - \mu_1 m_1^{(k)} - \ldots - \mu_{n+1} m_{n+1}^{(k)} \geqslant 0, \qquad (3,8)$$

где $\varepsilon^{(k)}$, $\eta^{(k)}$, $V^{(k)}$, $m_1^{(k)}, \ldots, m_{n+1}^{(k)}$ — значения величин для новой фазы макроскопических размеров (в недиспергированном состоянии).

Это выражение имеет большую практическую ценность в качестве критерия устойчивости фаз относительно образования внутри них новых фаз. Чтобы убедиться в этом, вскроем физический смысл левой части выражения (3,8), применив последнее к старой (i-й) фазе.

Пусть $\varepsilon_0^{(i)}$, $\eta_0^{(i)}$, $V_0^{(i)}$, $m_{01}^{(i)}, \ldots, m_{0,n+1}^{(i)}$ — значения соответствующих величин для старой фазы до образования в ней новой фазы; $\varepsilon^{(i)}$, $\eta^{(i)}$, $V^{(i)}$, $m_1^{(i)}, \ldots, m_{n+1}^{(i)}$ — значения величин для старой фазы после образования в ней новой фазы.

Тогда справедливо:

$$\left.\begin{aligned} \eta^{(k)} &= \eta_0^{(i)} - \eta^{(i)}, \\ V^{(k)} &= V_0^{(i)} - V^{(i)}, \\ m_1^{(k)} &= m_{01}^{(i)} - m_1^{(i)}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ m_{n+1}^{(k)} &= m_{0,n+1}^{(i)} - m_{n+1}^{(i)}. \end{aligned}\right\} \qquad (3,9)$$

Согласно равенствам (3,9), условие (3,8) можно записать следующим образом:

$$\varepsilon^{(k)} + \left(T\eta^{(i)} - PV^{(i)} + \mu_1 m_1^{(i)} + \mu_2 m_2^{(i)} + \ldots + \mu_{n+1} m_{n+1}^{(i)}\right) - \left(T\eta_0^{(i)} - PV_0^{(i)} + \mu_1 m_{01}^{(i)} + \mu_2 m_{02}^{(i)} + \ldots + \mu_{n+1} m_{0,\,n+1}^{(i)}\right) \geqslant 0. \quad (3,10)$$

Легко заметить, что выражение, стоящее в первой скобке, равно внутренней энергии старой фазы $(\varepsilon^{(i)})$ после образования в ней новой фазы, а выражение, стоящее во второй скобке, — внутренней энергии старой фазы до образования в ней новой фазы $(\varepsilon_0^{(i)})$. Поэтому имеем

$$(\varepsilon^{(k)} + \varepsilon^{(i)}) - \varepsilon_0^{(i)} \geqslant 0. \quad (3,10\text{a})$$

Следовательно, выражение, стоящее в левой части условия (3,10а), является приращением внутренней энергии, связанным с образованием новой макроскопической фазы и изменением состояния старой фазы.

Из вывода условия (3,8) следует, что оно не учитывает работу образования поверхности раздела между старой и новой фазами. Между тем отмечалось, что образующаяся новая фаза, по крайней мере в первоначальный момент, находится в диспергированном состоянии. Поэтому *условие (3,8) является лишь достаточным критерием устойчивости фаз относительно конечных изменений состояний, т. е. относительно образования новых фаз, конечным образом отличающихся по состоянию от старых.*

Достаточность указанного критерия вытекает из следующих рассуждений. Если поверхностное натяжение на границе раздела между старой и новой фазами положительно, то для диспергирования новой фазы необходимо затратить работу, не учитываемую условием (3,8). В этом случае работа образования недиспергированной новой фазы будет меньше работы образования того же количества новой фазы, находящейся в диспергированном состоянии. Поэтому если для рассматриваемого случая выполняется условие (3,8), то тем более выполняется строгое условие (3,7), учитывающее неоднородность телесных комплексов новой фазы.

Следовательно, если условие (3,8) выполняется и если поверхностное натяжение на границе раздела между старой и новой фазами положительно, то рассматриваемая фаза устойчива относительно образования новых фаз (как диспергированных, так и недиспергированных).

Если бы поверхностное натяжение на границе раздела между старой и новой фазами было отрицательным, то диспергирование происходило бы самопроизвольно. При этом диспергирующаяся фаза сама производила бы работу. Поэтому ранее сделанный вывод о достаточности условия (3,8) в данном случае становится неправильным. Однако в случае отрицательного

поверхностного натяжения макроскопическая фаза будет неустойчивой и необходимость замены условия (3,7) выражением (3,8) сама собой отпадает.

Легко заметить, что *критерий устойчивости фаз относительно образования новых фаз, записанный в форме уравнения (3,8), не является необходимым.* Опыт показывает, что метастабильные фазы (например, пересыщенный раствор, переохлажденная или перегретая жидкость и т. д.) неустойчивы относительно образования макроскопических фаз. Если в метастабильную фазу внести зародыши новой фазы, то процесс образования новой фазы макроскопических размеров происходит самопроизвольно. Это указывает на то, что работа образования макроскопических фаз внутри старых фаз, находящихся в метастабильном состоянии, отрицательна. Следовательно, для метастабильных фаз условие (3,8) не выполняется.

В то же время известно, что метастабильные фазы, если принять необходимые меры предосторожности, могут существовать неограниченно долгое время без того, чтобы образовались новые фазы. Это указывает на то, что метастабильные фазы устойчивы относительно образования фаз микроскопических размеров и что, следовательно, для них выполняется условие (3,7). Сказанное находит свое объяснение в том, что для образования зародышей новых фаз требуется затратить работу. Последующий же рост новых фаз внутри метастабильных фаз будет протекать самопроизвольно. Гиббс, который вывел рассматриваемые условия устойчивости, охарактеризовал метастабильные состояния как „практически неустойчивые", поскольку достаточны очень малые воздействия, чтобы вызвать образование новых фаз макроскопических размеров.

На основании изложенного *достаточный критерий устойчивости фаз относительно образования в них новых фаз* можно сформулировать следующим образом: *фаза устойчива относительно конечных (прерывных) изменений состояния, если работа образования новой фазы макроскопических размеров положительна.*

Достаточный критерий устойчивости выполняется для всех стабильных фаз и не выполняется для метастабильных фаз. Следовательно, он позволяет отличить стабильные состояния от метастабильных.

Стабильные и метастабильные состояния устойчивы относительно образования фаз микроскопических размеров. Поэтому условие (3,7) справедливо как для стабильных, так и для нестабильных состояний. *Выражение (3,7) является необходимым и достаточным условием устойчивости фаз относительно прерывных (конечных) изменений состояния.*

Выведенные ранее условия равновесия гетерогенных систем (2,13) и (2,35) являются уравнениями границы между областями стабильных и метастабильных состояний. При геоме-

трическом изображении состояний гетерогенных систем кривые и поверхности, описываемые уравнениями (2,13) и (2,35), разделяют области диаграмм, изображающие стабильные и метастабильные состояния фаз. Условие (3,7) справедливо по обе стороны указанной границы. Условие же (3,8) справедливо только для области стабильных состояний.

Таким образом, *сосуществующие фазы образуют границу устойчивости относительно образования новых фаз, конечным образом отличающихся от старых фаз и имеющих макроскопические размеры.*

§ 2. Критерии устойчивости фаз относительно непрерывных изменений состояния

Ранее было отмечено, что общей чертой стабильных и метастабильных состояний является их устойчивость относительно непрерывных изменений. Все состояния, неустойчивые относительно непрерывных изменений, являются абсолютно неустойчивыми и, следовательно, нереализуемыми. При этом, разумеется, имеются в виду состояния подвижного равновесия.

Выведем критерии устойчивости относительно непрерывных изменений, справедливые как для стабильных, так и для метастабильных состояний. Эти критерии должны позволить отличать реализуемые состояния подвижного равновесия от нереализуемых. Однако они не смогут позволить различить между собою стабильные и метастабильные состояния. Последние различаются, как было показано, по их отношению к конечным изменениям состояния, приводящим к образованию фаз макроскопических размеров.

Для вывода искомых критериев устойчивости относительно непрерывных изменений состояния исследуем устойчивость данного состояния фазы относительно *примыкающих состояний,* т. е. таких, которые бесконечно мало отличаются от рассматриваемого состояния.

В дальнейшем величины, относящиеся к исследуемому на устойчивость состоянию фазы, будут употребляться с одним штрихом, а величины, относящиеся к примыкающему состоянию, — с двумя штрихами. Тогда для состояния, устойчивого относительно всех возможных примыкающих состояний, справедливо

$$\varepsilon'' - T'\eta'' + P'V'' - \mu_1' m_1'' - \ldots - \mu_n' m_n'' > 0. \qquad (3,11)$$

Неравенство (3,11) вытекает из условия (3,8), если последнее применить к состояниям фазы, бесконечно мало различающимся друг от друга. Оно является строгим, поскольку сопоставляются бесконечно близкие состояния макроскопической фазы, и поэтому может рассматриваться как необходимый и достаточный критерий устойчивости данного состояния относительно примыкающих.

Левая часть неравенства (3,11) является работой процесса образования фазы, находящейся в примыкающем состоянии, из исследуемой на устойчивость фазы.

Неравенство (3,11) свидетельствует о том, что если состояние фазы устойчиво относительно любого примыкающего состояния, то при образовании фазы, находящейся в том или ином примыкающем состоянии, необходимо затратить работу. В этом случае фаза будет устойчивой относительно бесконечно малых изменений. Таким образом, *неравенство (3,11) является критерием устойчивости фаз относительно бесконечно малых изменений состояния.* Преобразуем это неравенство.

Предполагая, что исследуемое состояние фазы и примыкающие состояния равновесны, согласно уравнению (1,6) имеем:

$$\varepsilon' - T'\eta' + P'V' - \mu_1' m_1' - \ldots - \mu_n' m_n' = 0, \qquad (3,12)$$

$$\varepsilon'' - T''\eta'' + P''V'' - \mu_1'' m_1'' - \ldots - \mu_n'' m_n'' = 0. \qquad (3,13)$$

Если из левой части неравенства (3,11) вычесть левую часть равенства (3,13), то получим

$$(T'' - T')\eta'' - (P'' - P')V'' + (\mu_1'' - \mu_1')m_1'' + \ldots + (\mu_n'' - \mu_n')m_n'' > 0. \qquad (3,14)$$

Запишем теперь условие устойчивости состояния (″) относительно состояния (′). Для этого необходимо в выражении (3,14) одиночные и двойные штрихи поменять местами. Следовательно, справедливо

$$-(T'' - T')\eta' + (P'' - P')V' - (\mu_1'' - \mu_1')m_1' - \ldots - (\mu_n'' - \mu_n')m_n' > 0. \qquad (3,15)$$

Неравенства (3,14) и (3,15) выражают условия устойчивости двух бесконечно близких состояний относительно друг друга. Путем объединения указанных неравенств получим

$$\Delta T \Delta\eta - \Delta P \Delta V + \Delta\mu_1 \Delta m_1 + \ldots + \Delta\mu_n \Delta m_n > 0. \qquad (3,16)$$

В неравенстве (3,16) символ Δ имеет смысл *точного приращения* соответствующей величины при переходе из исследуемого состояния в примыкающее. *Неравенство (3,16) является необходимым и достаточным критерием устойчивости двух бесконечно близких состояний фазы относительно друг друга.*

Оно выведено Гиббсом [1] и является фундаментальным в химической термодинамике.

Левая часть неравенства (3,16) содержит в качестве слагаемых произведения точных приращений сопряженных термодинамических параметров (T и η, P и V, μ_i и m_i). Ранее было показано, что n-компонентная фаза имеет $(n+2)$ независимо изменяющихся параметров, если учитывается изменение не только состава, но и массы фазы. Следовательно, в рассматриваемом неравенстве можно полагать равными нулю приращения не более чем $(n+1)$ параметров.

С помощью неравенства (3,16) возможно установить качественную связь между изменениями сопряженных термодинамических параметров. Для этого необходимо закрепить значения $(n+1)$ параметров так, чтобы были выполнены следующие требования: а) из двух сопряженных параметров может быть закреплен только один; б) из ряда $(n+2)$ интенсивных параметров $(T, P, \mu_1, \ldots, \mu_n)$ может быть закреплено не более n параметров.

Выполнение первого требования необходимо для того, чтобы при постоянстве $(n+1)$ параметров в неравенстве (3,16) имелось бы только одно отличное от нуля слагаемое. Что же касается второго требования, то оно исключает из рассмотрения такие случаи, когда при постоянстве $(n+1)$ параметров невозможны изменения состояния фазы и когда, следовательно, неравенство (3,16) теряет смысл.

Чтобы убедиться в этом, предположим, что закреплены значения следующих $(n+1)$ интенсивных параметров: $P, \mu_1, \mu_2, \ldots$ $\ldots, \mu_n$. Тогда, согласно фундаментальному уравнению (1,10), температура тоже не может изменяться. И вообще при задании значений $(n+1)$ интенсивных параметров из ряда $T, P, \mu_1, \ldots$ $\ldots, \mu_n$ фактически закрепляются значения всех параметров указанного ряда.

Таким образом, требование постоянства $(n+1)$ интенсивных параметров равносильно требованию того, чтобы исследуемая на устойчивость фаза и примыкающая фаза находились между собою в равновесии несмотря на то, что их состояния различны.

Ниже будет показано, что это возможно лишь на границе устойчивости относительно непрерывных изменений. В общем же случае двум различным состояниям фазы не могут отвечать одинаковые значения всех $(n+2)$ интенсивных параметров.

Поэтому условие постоянства $(n+1)$ интенсивных параметров равносильно условию тождественности сопоставляемых состояний фазы. При этом условии все приращения величин в неравенстве (3,16) равны нулю, а само неравенство теряет смысл.

Закрепив в соответствии с изложенными требованиями значения $(n+1)$ параметров, из неравенства (3,16) получаем

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta \eta}\right)_a > 0, \qquad (3,17)$$

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta V}\right)_a < 0, \qquad (3,18)$$

$$\left(\frac{\Delta \mu_i}{\Delta m_i}\right)_a > 0, \qquad (3,19)$$

где индекс a указывает способ закрепления параметров. Следовательно, *температура и энтропия, а также химические потенциалы и сопряженные с ними числа молей компонен-*

тов изменяются всегда симбатно; давление же и объем изменяются всегда антибатно.

Необходимо подчеркнуть, что неравенства (3,17)—(3,19) отвечают целому ряду способов закрепления $(n+1)$ параметров. Способ же закрепления параметров определяется характером изучаемого процесса изменения состояния фазы.

Неравенства (3,17)—(3,19) являются необходимыми и достаточными условиями термической, механической и химической устойчивости фаз относительно непрерывных изменений состояния.

Рассмотрим теперь достаточные условия устойчивости фаз относительно непрерывных изменений состояния.

Если символом X обозначить интенсивные параметры (T, P, $\mu_1, \ldots, \mu_n$), а символом Y — экстенсивные параметры (η, V, $m_1, \ldots, m_n$), то, используя разложение в ряд Тейлора, легко показать, что отношения полных приращений в неравенствах (3,17)—(3,19) равны

$$\frac{\Delta X}{\Delta Y} = \frac{dX}{dY} + \frac{1}{2!}\cdot\frac{d^2X}{dY^2} + \frac{1}{3!}\cdot\frac{d^3X}{dY^3} + \ldots \qquad (3,20)$$

Отсюда видно, что если производная $\frac{dX}{dY}$ положительна, то положительно и отношение полных приращений $\frac{\Delta X}{\Delta Y}$. Однако отношение полных приращений может быть положительным и тогда, когда отношение $\frac{dX}{dY}$ равно нулю. Поэтому *достаточные критерии устойчивости* можно записать следующим образом:

$$dTd\eta - dPdV + d\mu_1 dm_1 + \ldots + d\mu_n dm_n > 0, \qquad (3,21)$$

$$\left(\frac{dT}{d\eta}\right)_a > 0, \qquad (3,22)$$

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_a < 0, \qquad (3,23)$$

$$\left(\frac{d\mu_i}{dm_i}\right)_a > 0. \qquad (3,24)$$

Закрепление $(n+1)$ параметров в неравенстве (3,21) производится согласно вышеизложенным требованиям.

Если в неравенствах (3,21)—(3,24) знак неравенства заменить на знак $\geqslant$ $\left(\text{для } \left(\frac{dP}{dV}\right)_a \text{ на знак } \leqslant\right)$, то получим *необходимые условия устойчивости.* Производные для сопряженных термодинамических параметров должны быть неотрицательными (за исключением P и V, для которых производная должна быть неположительной), чтобы фаза была устойчивой относительно бесконечно малых изменений.

Возможны различные формы записи достаточных условий устойчивости относительно непрерывных изменений состояния, которые могут быть полезны при решении тех или иных конкретных задач. Рассмотрим некоторые из них.

Если из левой части исходного неравенства (3,11) вычесть левую часть уравнения (3,12), то получим

$$\Delta\varepsilon > T'\Delta\eta - P'\Delta V + \mu_1'\Delta m_1 + \ldots + \mu_n'\Delta m_n. \qquad (3,25)$$

Разложим $\Delta\varepsilon$ в ряд по приращениям различных порядков малости:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon'' - \varepsilon' = \delta\varepsilon + \frac{1}{2!}\delta^2\varepsilon + \ldots =$$

$$= T'\Delta\eta - P'\Delta V + \mu_1'\Delta m_1 + \ldots + \mu_n'\Delta m_n + \frac{1}{2}\delta^2\varepsilon + \ldots \qquad (3,26)$$

Согласно равенству (3,26), из выражения (3,25), пренебрегая величинами выше второго порядка малости, находим

$$\delta^2\varepsilon > 0. \qquad (3,27)$$

Это неравенство является одной из форм записи достаточного условия устойчивости. Его можно записать в развернутом виде следующим образом:

$$\frac{\partial T}{\partial\eta}(\delta\eta)^2 - \frac{\partial P}{\partial V}(\delta V)^2 + \sum_{i=1}^{n}\frac{\partial\mu_i}{\partial m_i}(\delta m_i)^2 + \frac{\partial T}{\partial V}\delta\eta\delta V -$$

$$- \frac{\partial P}{\partial\eta}\delta\eta\delta V + \sum_{i=1}^{n}\frac{\partial T}{\partial m_i}\delta\eta\delta m_i + \sum_{i=1}^{n}\frac{\partial\mu_i}{\partial\eta}\delta\eta\delta m_i + \qquad (3,28)$$

$$+ \sum_{i=1}^{n}\frac{\partial\mu_i}{\partial V}\delta V\delta m_i - \sum_{i=1}^{n}\frac{\partial P}{\partial m_i}\delta V\delta m_i + \sum_{i\neq k}^{n}\sum_{k\neq i}^{n}\frac{\partial\mu_i}{\partial m_k}\delta m_i\delta m_k > 0.$$

Левая часть неравенства (3,28) является квадратичной формой относительно приращений экстенсивных параметров. Как следует из вывода, все производные, содержащиеся в этом неравенстве, относятся к состоянию, устойчивость которого исследуется. Матрицу квадратичной формы можно записать следующим образом:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial T}{\partial\eta} & \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial m_1} \cdots & \frac{\partial T}{\partial m_n} \\ -\frac{\partial P}{\partial\eta} & -\frac{\partial P}{\partial V} & -\frac{\partial P}{\partial m_1} \cdots & -\frac{\partial P}{\partial m_n} \\ \frac{\partial\mu_1}{\partial\eta} & \frac{\partial\mu_1}{\partial V} & \frac{\partial\mu_1}{\partial m_1} \cdots & \frac{\partial\mu_1}{\partial m_n} \\ \cdot\;\cdot\;\cdot & \cdot\;\cdot\;\cdot & \cdot\;\cdot\;\cdot & \cdot\;\cdot\;\cdot \\ \frac{\partial\mu_n}{\partial\eta} & \frac{\partial\mu_n}{\partial V} & \frac{\partial\mu_n}{\partial m_1} \cdots & \frac{\partial\mu_n}{\partial m_n} \end{pmatrix} \qquad (3,29)$$

Матрица имеет $(n+2)$-й ранг и является симметричной.

Как известно, для того чтобы квадратичная форма была положительной, необходимо и достаточно, чтобы определитель формы и все диагональные миноры были положительны. Легко заметить, что определитель формы (3,28) и его диагональные миноры являются функциональными определителями (якобианами). При оценке знака определителя формы и его диагональных миноров необходимо иметь в виду, что элементы второй строки матрицы (3,29) стоят со знаком минус.

Следовательно,

$$R^{(n+2)} \equiv \frac{\partial (T,\ P,\ \mu_1,\ \ldots,\ \mu_n)}{\partial (\eta,\ V,\ m_1,\ \ldots,\ m_n)} < 0. \tag{3,30}$$

Если закрепить один из экстенсивных параметров в ряду $\eta,\ V,\ m_1,\ \ldots,\ m_n$, то получим следующие неравенства:

$$R_V^{(n+1)} \equiv \frac{\partial (T,\ \mu_1,\ \ldots,\ \mu_n)}{\partial (\eta,\ m_1,\ \ldots,\ m_n)} > 0, \tag{3,31}$$

$$R_\eta^{(n+1)} \equiv \frac{\partial (P,\ \mu_1,\ \ldots,\ \mu_n)}{\partial (V,\ m_1,\ \ldots,\ m_n)} < 0, \tag{3,32}$$

$$R_{m_i}^{(n+1)} \equiv \frac{\partial (T,\ P,\ \mu_1,\ \ldots,\ \mu_{i-1},\ \mu_{i+1},\ \ldots,\ \mu_n)}{\partial (\eta,\ V,\ m_1,\ \ldots,\ m_{i-1},\ m_{i+1},\ \ldots,\ m_n)} < 0. \tag{3,33}$$

Аналогичные неравенства можно получить, если закрепить два и более экстенсивных параметров.

Выразим теперь достаточный критерий устойчивости через свободную энергию Гельмгольца. Для этого к левой части исходного неравенства (3,11) прибавим $T''\eta''$, а затем отнимем эту величину и левую часть следующего равенства:

$$\psi' + P'V' - \mu_1' m_1' - \ldots - \mu_n' m_n' = 0. \tag{3,34}$$

Тогда получим

$$(\psi'' - \psi') + \eta'' (T'' - T') + P' (V'' - V') -$$
$$- \mu_1' (m_1'' - m_1') - \ldots - \mu_n' (m_n'' - m_n') > 0.$$

При постоянстве температуры последнее неравенство можно записать следующим образом:

$$\left[\Delta\psi + P'\Delta V - \sum_{i=1}^{n} \mu_i' \Delta m_i \right]_T > 0. \tag{3,35}$$

Так как

$$(\Delta\psi)_T = - P'\Delta V + \sum_{i=1}^{n} \mu_1' \Delta m_i + \frac{1}{2!} (\delta^2\psi)_T + \ldots, \tag{3,36}$$

то во втором приближении неравенство (3,36) принимает вид

$$(\delta^2\psi)_T > 0. \tag{3,37}$$

Аналогичным образом с помощью неравенства (3,11) и равенства

$$\zeta' - \mu_1' m_1' - \ldots - \mu_n' m_n' = 0 \tag{3,38}$$

можно показать справедливость следующего неравенства:

$$\left(\Delta\zeta - \sum_{i=1}^{n} \mu_i' \Delta m_i\right)_{P,T} > 0. \qquad (3,39)$$

Так как

$$\Delta\zeta = \sum_{i=1}^{n} \mu_i' \Delta m_i + \frac{1}{2!}(\delta^2\zeta)_{P,T} + \ldots, \qquad (3,40)$$

то из неравенства (3,39) следует

$$(\delta^2\zeta)_{P,T} > 0. \qquad (3,41)$$

Рассматривая ζ-потенциал как функцию молярных долей компонентов, неравенство (3,41) можно записать следующим образом:

$$\left(\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial^2\zeta}{\partial x_i \partial x_k} \delta x_i \delta x_k\right)_{P,T} > 0. \qquad (3,42)$$

Отсюда, согласно теореме Сильвестра, имеют место неравенства:

$$\Delta_{n-1} \equiv \begin{vmatrix} \zeta_{11} & \zeta_{12} & \ldots & \zeta_{1,n-1} \\ \zeta_{21} & \zeta_{22} & \ldots & \zeta_{2,n-1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \zeta_{n-1,1} & \zeta_{n-1,2} & \ldots & \zeta_{n-1,n-1} \end{vmatrix} > 0, \qquad (3,43)$$

. . . .

$$\Delta_2 \equiv \begin{vmatrix} \zeta_{11} & \zeta_{12} \\ \zeta_{21} & \zeta_{22} \end{vmatrix} > 0, \qquad (3,44)$$

$$\Delta_1 \equiv \zeta_{11} > 0, \qquad (3,45)$$

где

$$\zeta_{ik} \equiv \frac{\partial^2\zeta}{\partial x_i \partial x_k}. \qquad (3,46)$$

Поскольку нумерация компонентов произвольна, то справедливо

$$\zeta_{ii} > 0. \qquad (3,47)$$

Рассмотрим геометрическую интерпретацию условий устойчивости относительно непрерывных изменений состояния фаз для простейших случаев.

Как известно, внутренняя энергия ε однокомпонентной фазы является функцией объема и энтропии. Следовательно, в этом случае энергия будет изображаться поверхностью. На рис. 3.1 показан лишь разрез энергетической поверхности (кривая EE').

Пусть точка B изображает состояние фазы, имеющей энергию ε, объем V и энтропию η, а точка D — примыкающее состояние фазы, которому отвечает энергия $\varepsilon + \Delta\varepsilon$, объем $V + \Delta V$ и энтропия $\eta + \Delta\eta$. Проведем касательную плоскость к поверхности энергии в точке B. Касательная плоскость пересечет

вертикаль DC, численно равную $\varepsilon+\Delta\varepsilon$, в точке G, ордината которой имеет следующее значение:

$$\overline{GC}=\varepsilon+\frac{\partial\varepsilon}{\partial\eta}\Delta\eta+\frac{\partial\varepsilon}{\partial V}\Delta V=\varepsilon+T\Delta\eta-P\Delta V.$$

Следовательно, длина отрезка DG равна

$$\overline{DG}=\Delta\varepsilon-T\Delta\eta+P\Delta V=\frac{1}{2!}\delta^2\varepsilon+\frac{1}{3!}\delta^3\varepsilon+\ldots$$

Отсюда видно, что, согласно достаточному критерию устойчивости (3,27), длина отрезка DG положительна и что, следовательно, поверхность энергии в окрестности точки касания к ней плоскости расположена выше последней, если точка касания изображает устойчивое относительно бесконечно малых изменений состояние фазы. Рассмотренный пример справедлив и для n-компонентной фазы, если массы всех компонентов закреплены.

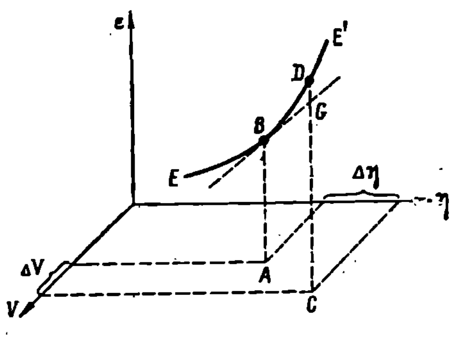


Рис. 3.1

В общем случае можно прийти к выводу: поверхность энергии, отвечающая устойчивым состояниям фазы, выпукла относительно координатных осей η, V, $m_1, \ldots, m_n$.

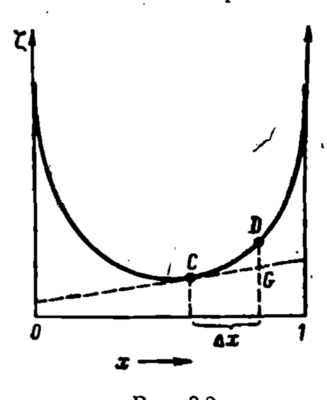


Рис. 3.2

В литературе иногда ошибочно утверждается, что для устойчивости состояния необходимо, чтобы его энергия была меньше энергии любого из смежных состояний. Ошибочность этого утверждения очевидна. Так, состоянию, изображаемому точкой D, отвечает бо́льшее значение энергии, чем состоянию, изображаемому точкой B. Однако состояние D устойчиво относительно состояния B, поскольку точка B лежит выше плоскости, касающейся поверхности энергии в точке D.

На рис. 3.2 изображена зависимость термодинамического потенциала Гиббса двухкомпонентной фазы от состава при закрепленных значениях давления и температуры. Точки C и D отвечают двум состояниям, являющимся относительно друг друга примыкающими. Длина отрезка DG может быть найдена по формуле

$$\overline{DG}=(\zeta+\Delta\zeta)-\left(\zeta+\frac{\partial\zeta}{\partial x}\Delta x\right)=\frac{1}{2!}\cdot\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}(\Delta x)^2+\ldots$$

Согласно условию устойчивости (3,45), величина отрезка DG положительна. Следовательно, ζ-кривая в окрестности точки C должна быть выпукла к оси концентраций, если точка C отвечает устойчивому относительно непрерывных изменений состоянию. В общем случае критерий устойчивости (3,41) требует того, чтобы поверхность термодинамического потенциала Гиббса, отвечающая устойчивым относительно непрерывных изменений состояниям, была обращена выпуклостью к осям концентраций.

§ 3. Границы устойчивости отиосительно непрерывных и прерывных изменений состояния фаз

В иастоящем параграфе рассматривается вопрос о границе устойчивости фаз относительно бесконечно малых и конечных изменениях состояния. Как будет показано в дальнейшем, этот вопрос непосредственно связан с теорией критических явлений.

Согласно выражению (3,20), производные, содержащиеся в достаточных условиях устойчивости (3,22) — (3,24), являются главными членами соответствующих отношений точных приращений параметров в необходимых и достаточных критериях устойчивости относительно непрерывных изменений (3,17) — (3,19). Поэтому если какая-нибудь из рассматриваемых производных примет отрицательное значение, то состояние фазы станет неустойчивым относительно непрерывных изменений и, следовательно, нереализуемым. На границе же, разделяющей устойчивые состояния от неустойчивых, по крайней мере одна из производных должна стать равной нулю.

Следует подчеркнуть, что на границе устойчивости становится равной нулю одна из производных интенсивного параметра (из ряда T, P, $\mu_1, \ldots, \mu_n$) по сопряженному экстенсивному параметру (из ряда η, V, $m_1, \ldots, m_n$), но не обратная ей производная. Это объясняется тем, что экстенсивные параметры всегда способны к изменениям, если фаза способна изменять свое состояние при условиях, при которых берется производная.

Из фундаментального уравнения (1,10) следует, что если производная какого-то интенсивного параметра по сопряженному экстенсивному параметру, взятая при условии постоянства n интенсивных и одного экстенсивного параметров, становится равной нулю, то все интенсивные параметры с учетом величин первого порядка малости при этом не изменяются, т. е.

$$dT = dP = d\mu_1 = \ldots = d\mu_n = 0. \tag{3,48}$$

Так, например, если выполняется условие

$$\left(\frac{d\mu_i}{dm_i}\right)_{T, V, \mu_1, \ldots, \mu_{i-1}, \mu_{i+1}, \ldots, \mu_n} = 0, \tag{3,49}$$

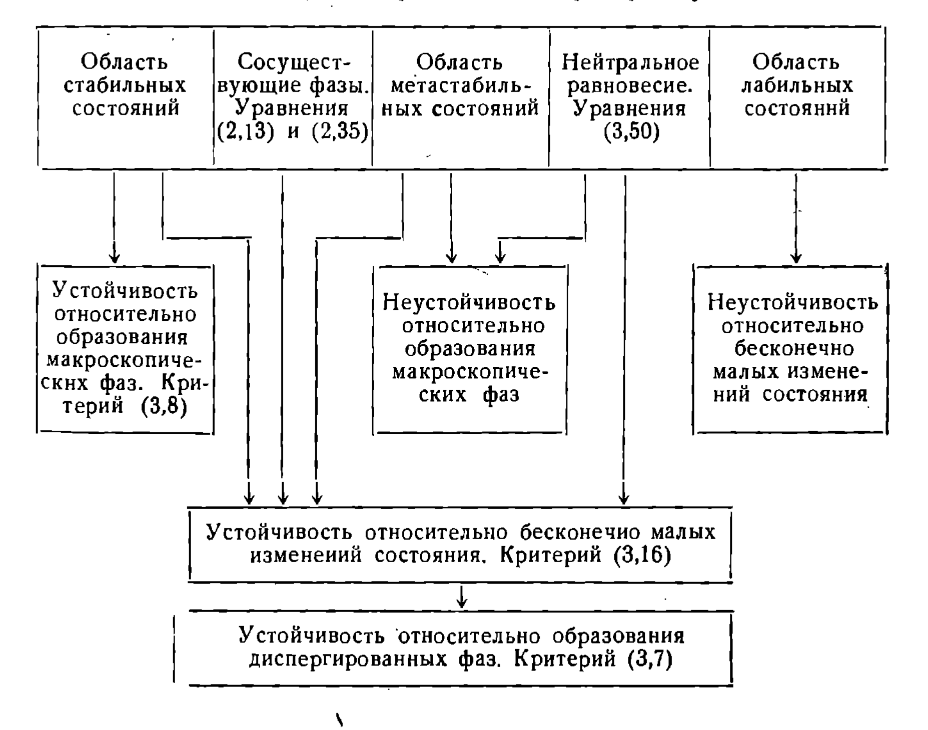
где параметры закреплены в согласии с ранее рассмотренными требованиями, то, согласно фундаментальному уравнению Гиббса (1,10), давление не изменяется, если пренебречь величинами выше первого порядка малости, и, следовательно, справедливы уравнения (3,48).

Условие (3,48), выполняющееся на границе устойчивости относительно бесконечно малых изменений состояния, указывает на то, что бесконечно малые изменения экстенсивных параметров фазы не сказываются на значениях интенсивных параметров.

Таким образом, *на границе устойчивости приближенно (в пренебрежении бесконечно малыми величинами высшего порядка) осуществляется безразличное (нейтральное) равновесие.*

Различные части фазы, состояние которой находится на границе устойчивости относительно непрерывных изменений, могут иметь неодинаковые значения удельных величин экстенсивных параметров и в то же время находиться в равновесии между собой.

Схема областей и границ применимости критериев устойчивости



Выражение (3,49) *является уравнением границы устойчивости фазы относительно непрерывных изменений*, устанавливающим связь между параметрами состояния фаз. Существует только одно уравнение границы, но возможны, как следует из изложенного, различные формы его записи. Так, согласно выражениям (3,48) и (3,49), справедливо [1]:

$$\left(\frac{dT}{d\eta}\right)_{V,\,\mu_1,\,\ldots,\,\mu_n} = \left(\frac{d\mu_1}{dm_1}\right)_{T,\,V,\,\mu_2,\,\ldots,\,\mu_n} = \ldots = \left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)_{T,\,V,\,\mu_1,\,\ldots,\,\mu_{n-1}} = 0. \tag{3,50}$$

Каждое из эквивалентных уравнений (3,50) может рассматриваться как уравнение границы устойчивости.

Граница устойчивости относительно бесконечно малых изменений состояния разделяет области реализуемых (стабильных и метастабильных) состояний и нереализуемых (лабильных) состояний. Как было показано ранее, *граница устойчивости относительно конечных изменений разделяет области стабильных и метастабильных состояний.* Схема, поясняющая изложенные выводы, приведена на стр. 51.

§ 4. Необходимые критерии устойчивости гетерогенных систем относительно непрерывных изменений состояния

В предшествующих параграфах обсуждался вопрос об устойчивости гомогенных тел и отдельных фаз гетерогенных систем относительно прерывных и непрерывных изменений состояния.

Для теории гетерогенных систем представляет существенный интерес вопрос об устойчивости гетерогенных систем как совокупности сосуществующих фаз относительно непрерывных изменений состояния в целом. Иначе говоря, существенный интерес представляет связь между изменениями сопряженных интенсивных и экстенсивных параметров, отнесенных не к отдельным фазам, как это имеет место в (3,16) и (3,21), а ко всей гетерогенной системе в целом. Эта связь устанавливается необходимыми условиями устойчивости гетерогенных систем [4, 5], вывод которых приводится ниже.

Гетерогенная система в целом будет находиться в состоянии устойчивого равновесия, если все сосуществующие фазы устойчивы относительно непрерывных изменений состояния. Поэтому для каждой фазы гетерогенной системы, находящейся в состоянии устойчивого равновесия, должно выполняться неравенство (3,21). Таким образом, для n-компонентной r-фазной системы можно записать следующую совокупность неравенств, накладывающих ограничения на изменения состояния фаз:

$$
\left.\begin{aligned}
&dT^{(1)}d\eta^{(1)} - dP^{(1)}dV^{(1)} + \sum_{i=1}^{n} d\mu_i^{(1)}dm_i^{(1)} > 0,\\
&dT^{(2)}d\eta^{(2)} - dP^{(2)}dV^{(2)} + \sum_{i=1}^{n} d\mu_i^{(2)}dm_i^{(2)} > 0,\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&dT^{(r)}d\eta^{(r)} - dP^{(r)}dV^{(r)} + \sum_{i=1}^{n} d\mu_i^{(r)}dm_i^{(r)} > 0.
\end{aligned}\right\} \qquad (3,51)
$$

Каждое из неравенств системы (3,51) выполняется в отдельности как для изменений, уводящих фазу от ее равновесия с другими фазами, так и для изменений, которые не противоречат условию сосуществования фаз (в последнем случае должны удовлетворяться условия равновесия гетерогенной системы (2,13)). Поэтому путем суммирования неравенств (3,51) получаем

$$
dT\sum_{k=1}^{r} d\eta^{(k)} - dP\sum_{k=1}^{r} dV^{(k)} + d\mu_1\sum_{k=1}^{r} dm_1^{(k)} + \\
+ \ldots + d\mu_n \sum_{k=1}^{r} dm_n^{(k)} > 0. \qquad (3,52)
$$

Если предположить, что сосуществующие фазы имеют макроскопические размеры, то

$$
\left.\begin{aligned}
d\eta^{(g)} &= \sum_{k=1}^{r} d\eta^{(k)}\\
dV^{(g)} &= \sum_{k=1}^{r} dV^{(k)}\\
dm_1^{(g)} &= \sum_{k=1}^{r} dm_1^{(k)}\\
&\cdots\cdots\\
dm_n^{(g)} &= \sum_{k=1}^{r} dm_n^{(k)}
\end{aligned}\right\}, \qquad (3,53)
$$

где $d\eta^{(g)}$, $dV^{(g)}$, $dm_1^{(g)}$, ..., $dm_n^{(g)}$ — суммарные изменения значений соответственно энтропии, объема и масс компонентов гетерогенной системы. Согласно системе (3,53), неравенство (3,52) можно записать следующим образом:

$$
dTd\eta^{(g)} - dPdV^{(g)} + d\mu_1 dm_1^{(g)} + \ldots + d\mu_n dm_n^{(g)} > 0. \qquad (3,54)
$$

Неравенство (3,54) устанавливает ограничение на изменения интенсивных параметров (T, P, μ_1, ..., μ_n), относящихся,

в силу условия равновесия фаз, как к отдельным фазам, так и к гетерогенной системе в целом, и экстенсивных параметров $\left(\eta^{(g)}, V^{(g)}, m_1^{(g)}, \ldots, m_n^{(g)}\right)$, относящихся лишь к гетерогенной системе в целом.

Отличие условия устойчивости какой-нибудь фазы от условия (3,54), справедливого для гетерогенной системы в целом, заключается в том, что в первом фигурируют изменения экстенсивных параметров, относящихся к данной фазе, а не ко всей системе в целом. Однако по внешнему виду эти условия одинаковы.

Согласно условию (3,54), для сопряженных термодинамических параметров, кроме давления и объема, справедливо

$$\left(\frac{dX_i}{dY_i^{(g)}}\right)_a > 0, \tag{3,55}$$

где X_i — интенсивное свойство, а Y_i — экстенсивное свойство гетерогенной системы. Индекс a указывает на условия, при которых берется производная.

Для давления и объема справедливо следующее неравенство:

$$\left(\frac{dP}{dV^{(g)}}\right)_a < 0, \tag{3,56}$$

которое было использовано Коноваловым для вывода законов, носящих его имя [6].

На основании неравенств (3,55) и (3,56) можно сформулировать следующее общее положение: *сопряженные интенсивные и экстенсивные параметры гетерогенной системы всегда изменяются симбатно, за исключением давления и объема, которые всегда изменяются в противоположных направлениях.*

Это положение справедливо при следующих условиях: 1) если система находится в состоянии устойчивого равновесия, 2) если протекающие в системе процессы вызывают изменения состояния фаз и 3) если при этом в каждой паре сопряженных параметров, за исключением той, которая изменяется, один параметр постоянен (условие a).

Хотя неравенства (3,21) — (3,24), с одной стороны, и неравенства (3,54) — (3,56), с другой стороны, по форме вполне аналогичны, однако между ними существует различие по смыслу, которое заключается не только в том, что первые содержат приращения экстенсивных параметров фазы, а вторые — приращения экстенсивных параметров гетерогенной системы.

Прежде всего необходимо отметить, что, согласно выводу, *неравенства (3,54) — (3,56) являются необходимыми, но не достаточными условиями устойчивости гетерогенной системы относительно непрерывных изменений состояния.*

Действительно, мыслимы такие случаи, когда неравенства (3,54) — (3,56) выполняются, в то время как состояние гетерогенной системы является неустойчивым. Так, если одна или несколько фаз становятся неустойчивыми (при этом знаки соответствующих неравенств (3,51) изменяются на обратные), то гетерогенная система в целом также становится неустойчивой. При этом левая часть неравенства (3,54) может сохранить свой положительный знак. Таким образом, нельзя утверждать, что если неравенства (3,54) — (3,56) выполняются, то гетерогенная система находится в состоянии устойчивого равновесия. Однако можно утверждать обратное: *если гетерогенная система находится в состоянии устойчивого равновесия и если протекающие в ней фазовые процессы вызывают изменение состояния фаз, то условие (3,54) и его следствия (3,55) и (3,56) непременно выполняются.*

Это важное положение позволяет получать существенные следствия при анализе термодинамических свойств гетерогенных систем.

Предположение о том, что в гетерогенной системе протекают фазовые процессы, вызывающие изменение состояния фаз, является существенным, поскольку возможны фазовые процессы, единственным результатом которых является изменение масс фаз. Такие фазовые процессы могут иметь место в нонвариантных гетерогенных системах (при $r = n + 2$) или в таких системах, у которых благодаря наложенным связям на параметры состояния число степеней свободы равно нулю, в то время как полная вариантность не равна нулю* [7].

В случае протекания в системе фазовых процессов, не влияющих на состояния фаз, левые части неравенств (3,51) в силу постоянства интенсивных параметров, а следовательно, и левая часть неравенства (3,54) становятся тождественно равными нулю. Поэтому неравенства (3,54) — (3,56) не применимы к такого рода процессам. Гетерогенные системы, в которых протекают рассматриваемые процессы, находятся в состоянии так называемого безразличного равновесия.

Однако необходимо отметить, что этот случай безразличного равновесия принципиально отличается от случая, рассмотренного в предыдущем параграфе для фазы, когда левая часть выражения (3,21) также становится равной нулю. Если для безразличного равновесия гетерогенной системы имеет место тождественное равенство нулю левых частей всех неравенств системы (3,51), то для безразличного равновесия фазы равенство нулю левых частей неравенства (3,21) — (3,24) обусловлено особенностями состояния, отвечающего границе устойчивости относительно непрерывных изменений.

---

* См. гл. 6, § 4.

И, наконец, согласно выводу, неравенства (3,54) — (3,56) отвечают только таким изменениям параметров состояния, которые совместимы с условиями равновесия фаз, в то время как неравенства (3,21) — (3,24) отвечают любым изменениям параметров фаз, в том числе и таким, которые уводят фазу от ее равновесия с другими фазами.

Частным случаем условия (3,55) является неравенство

$$\left(\frac{d\mu_i}{dm_i^{(g)}}\right)_{T,\ P,\ m_1^{(g)},\ \ldots,\ m_{i-1}^{(g)},\ m_{i+1}^{(g)},\ \ldots,\ m_n^{(g)}} > 0, \qquad (3,57)$$

которое позволяет сформулировать следующее положение: *изотермо-изобарическое изменение общего содержания данного компонента гетерогенной системы сопровождается симбатным изменением химического потенциала этого же компонента, если общее содержание каждого из остальных компонентов остается постоянным и состав фаз при рассматриваемом процессе изменяется.*

Ниже будет показано, что неравенство (3,57) справедливо для гетерогенных систем, у которых число компонентов больше числа фаз ($n > r$).

Для дальнейших выводов целесообразно характеризовать состав гетерогенной системы общими (брутто-) молярными долями компонентов ($x_i^{(g)}$). В этом случае неравенство (3,54) можно записать следующим образом:

$$dTd\eta^{(g)} - dPdV^{(g)} + \sum_{i=1}^{n} d\mu_i dx_i^{(g)} > 0, \qquad (3,58)$$

где $\eta^{(g)}$ и $V^{(g)}$ — энтропия и объем одного моля гетерогенной системы.

Из неравенства (3,58) можно получить полезное следствие, аналогичное по физическому смыслу неравенству (3,57). Для этого рассмотрим такие изотермо-изобарические изменения состава гетерогенной системы, при которых остаются постоянными отношения общих молярных долей всех компонентов, кроме i-го.

В рассматриваемом случае изменения брутто-молярных долей компонентов связаны равенством

$$dx_k^{(g)} = -\frac{x_k^{(g)}}{1 - x_i^{(g)}} dx_i^{(g)} \, (k = 1,\ \ldots,\ i-1,\ i+1,\ \ldots,\ n). \qquad (3,59)$$

Подстановка выражения (3,59) в неравенство (3,58) при условии постоянства температуры и давления приводит к неравенству

$$\left[\left(d\mu_i - \frac{\sum\limits_{k \neq i}^{n} x_k^{(g)} d\mu_k}{1 - x_i^{(g)}}\right) dx_i^{(g)}\right]_{T,\, P,\, \frac{x_1^{(g)}}{x_n^{(g)}}, \ldots, \frac{x_{i-1}^{(g)}}{x_n^{(g)}}, \frac{x_{i+1}^{(g)}}{x_n^{(g)}}, \ldots, \frac{x_{n-1}^{(g)}}{x_n^{(g)}}} > 0. \quad (3,60)$$

Если принять во внимание, что, согласно уравнению Гиббса—Дюгема, записанного для одного моля гетерогенной системы, справедливо

$$x_i^{(g)} d\mu_i = -\sum_{k \neq i}^{n} x_k^{(g)} d\mu_n, \quad (3,61)$$

то получим

$$\left[\frac{1}{1 - x_i^{(g)}} d\mu_i dx_i^{(g)}\right]_{T,\, P,\, \frac{x_1^{(g)}}{x_n^{(g)}}, \ldots, \frac{x_{i-1}^{(g)}}{x_n^{(g)}}, \frac{x_{i+1}^{(g)}}{x_n^{(g)}}, \ldots, \frac{x_{n-1}^{(g)}}{x_n^{(g)}}} > 0. \quad (3,62)$$

Отсюда следует

$$\left(\frac{d\mu_i}{dx_i^{(g)}}\right)_{T,\, P,\, \frac{x_1^{(g)}}{x_n^{(g)}}, \ldots, \frac{x_{i-1}^{(g)}}{x_n^{(g)}}, \frac{x_{i+1}^{(g)}}{x_n^{(g)}}, \ldots, \frac{x_{n-1}^{(g)}}{x_n^{(g)}}} > 0. \quad (3,63)$$

Согласно неравенству (3,63), *химический потенциал и общая молярная доля данного компонента гетерогенной системы изменяются симбатно при условии постоянства температуры, давления и отношений общих молярных долей всех остальных компонентов.*

Очевидно, если выполняется неравенство (3,57), то, как следствие, соблюдается и аналогичное неравенство (3,63). Однако по физическому смыслу наложенных условий неравенство (3,63) имеет более общее значение, чем (3,57), так как в нем условие постоянства масс компонентов заменено менее жестким ограничением — условием постоянства отношений молярных долей.

Отметим здесь, что и для гомогенного тела или фазы гетерогенной системы можно записать неравенство, аналогичное (3,63):

$$\left(\frac{d\mu_i^{(k)}}{dx_i^{(k)}}\right)_{T,\, P,\, \frac{x_1^{(k)}}{x_n^{(k)}}, \ldots, \frac{x_{i-1}^{(k)}}{x_n^{(k)}}, \frac{x_{i+1}^{(k)}}{x_n^{(k)}}, \ldots, \frac{x_{n-1}^{(k)}}{x_n^{(k)}}} > 0, \quad (3,64)$$

где $x_i^{(k)}$ — молярная доля i-го компонента в k-й фазе.

Условие (3,64) является следствием неравенства (3,24). Оно устанавливает связь между изменениями химических потен-

циалов и молярных долей компонентов гомогенного тела или фазы гетерогенной системы. Однако необходимо подчеркнуть, что по физическому смыслу наложенных условий выражение (3,64) не может быть применено к фазе, изменяющей свое состояние при сохранении равновесия с другими фазами. Последнее объясняется тем, что в (3,64) содержится n связей, ограничивающих изменения переменных состояния системы. Подсчет числа степеней свободы приводит к выводу, что нельзя совместить условия равновесия данной фазы с другими фазами и условия, содержащиеся в неравенстве (3,64), без того, чтобы система не исчерпала все степени свободы.

КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

§ 1. Основные свойства критической фазы

Экспериментально было установлено, что в некоторых случаях область сосуществования двух фаз ограничена таким состоянием системы, при котором полностью исчезает различие между двумя сосуществующими фазами.

С такого рода явлением можно ознакомиться на примере смесей фенола и воды. На рис. 4.1 графически изображена зависимость температуры сосуществования двух жидких фаз от состава при постоянном давлении. Кривые *AK* и *BK* изображают зависимость температуры от состава двух сосуществующих фаз (раствора фенола в воде и раствора воды в феноле). Область, ограниченная кривой сосуществования *AKB*, отвечает гетерогенным смесям. Так, если взять смесь состава, изображаемого точкой *R*, то она распадется на две сосуществующие при температуре T_1 жидкие фазы, состояния которых изображаются точками *M* и *N*. Вне области диаграммы, ограниченной кривой *AKB*, расположены гомогенные смеси фенол—вода. Гомогенная и гетерогенная области разграничены кривой сосуществования двух жидких фаз *AKB*.

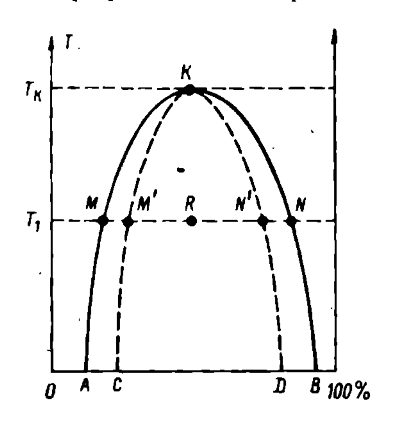


Рис. 4.1

Этот конкретный пример показывает, что границей устойчивости относительно образования новых фаз макроскопических размеров является кривая сосуществования фаз. Вне области, ограниченной кривой *AKB*, растворы устойчивы относительно образования новой фазы макроскопических размеров. Для них выполняется критерий устойчивости (3,8).

На рис. 4.1 кривая *CKD* ограничивает область лабильных состояний и, следовательно, является границей устойчивости относительно непрерывных изменений состояния. Для состояний, изображаемых этой кривой, должно выполняться одно из уравнений (3,50). Между кривыми *AKB* и *CKD* расположена область метастабильных состояний (пересыщенных растворов). Для этой области выполняется критерий устойчивости относительно образования новой фазы в диспергированном состоянии (3,7) и не выполняется критерий устойчивости относительно образования новой фазы макроскопических размеров (3,8). Для области стабильных и метастабильных состояний справедливы критерии устойчивости относительно непрерывных изменений состояния (3,21) — (3,24).

Кривые *AK* и *BK* при повышении температуры сближаются и в точке *K* переходят одна в другую. Сближение кривых *AK* и *BK* при повышении температуры указывает на то, что различие между фазами уменьшается. В точке *K* две сосуществующие фазы становятся совершенно тождественными. Точка *K*, изображающая состояния двух тождественных фаз, называется *критической точкой*.

Исчезновение различия между двумя сосуществующими фазами можно наблюдать и в более сложных системах.

Здесь рассмотрен пример, когда критической точке отвечает максимальная температура сосуществования фаз. Однако возможны случаи, когда имеется нижняя критическая точка, а также случаи, когда имеются и верхняя, и нижняя критические точки.

Состояние системы, при котором исчезает различие между фазами, называется критическим. Критическое состояние является конечным состоянием двухфазного равновесия, при котором фазы становятся тождественными. Фаза, в которой исчезает различие между сосуществующими фазами, называется критической.

Ранее было доказано, что сосуществующие фазы обладают некоторыми общими термодинамическими свойствами (одинаковыми температурой, давлением, химическими потенциалами компонентов), но различаются в отношении других термодинамических свойств (молярных энергии, энтропии, объема, концентраций компонентов и т. д.). *В критическом состоянии полностью исчезает различие в отношении всех термодинамических свойств.*

Общая термодинамическая теория критического состояния была разработана Гиббсом [1]. Ниже будут изложены ее основные результаты.

В отношении образования и свойств критической фазы необходимо отметить следующее.

1. *Две сосуществующие фазы только в том случае могут*

иметь критическую фазу, если они имеют одно и то же уравнение состояния.

Уравнение состояния устанавливает связь между количественными изменениями, не нарушающими качественное состояние системы.

Фазы, качественно различающиеся между собою, не имеют общего уравнения состояния. В этом случае невозможно одну фазу превратить в другую путем чисто количественных изменений. Так, например, жидкость и твердая фаза с кристаллической структурой качественно различны, что выражается в различии их внутренней симметрии [8].

Взаимное превращение фаз различной симметрии (кристалл и жидкость, различные кристаллические модификации) не может совершаться непрерывным образом подобно тому, как это возможно для жидкости и газа или для двух жидкостей (в случае расслоения раствора). Очевидно, что сосуществующие фазы различной симметрии не могут иметь критической фазы.

Сосуществующие фазы имеют критическую фазу только в том случае, если их различие не качественное, а количественное. Фазы, способные иметь критическую фазу, обладают термодинамическими свойствами, описываемыми одним и тем же фундаментальным уравнением. Так как уравнение состояния является одним из частных следствий, вытекающих из фундаментального уравнения, то в этом случае фазы имеют и общее уравнение состояния.

Из изложенного следует, что если две сосуществующие фазы имеют критическую фазу, то возможен непрерывный переход одной фазы в другую, минуя гетерогенную область.

Очевидно, что вопрос о возможности существования критической фазы не может быть решен с помощью термодинамики и ответ на него можно получить лишь из опыта или на основании теории строения вещества.

2. *n-компонентная критическая фаза способна к $n-1$ независимым изменениям, совместимым с критическим состоянием.*

Согласно правилу фаз, которое будет в последующем подробно обсуждено, n-компонентная двухфазная система имеет n степеней свободы. Иначе говоря, в такой системе возможны n независимых изменений.

Если $n-1$ величинам из ряда T, P, μ_1, μ_2, ..., μ_n задать такие постоянные значения, которые отвечают одному из возможных критических состояний, то можно, изменяя соответствующим образом только один параметр, в конце концов прийти в критическую фазу. Если теперь значения $n-1$ заданных величин изменить бесконечно мало и притом так, чтобы их новые значения опять отвечали бесконечно малоизмененному критическому состоянию, то путем изменения перемен-

ного параметра получим новый ряд сосуществующих фаз, который будет бесконечно близок к первому ряду и будет заканчиваться также в критической фазе. Состояние последней будет бесконечно мало отличаться от первоначального состояния критической фазы.

Отсюда следует, что путем изменения значений задаваемых $n-1$ величин из ряда $T, P, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$ возможно получить всю совокупность возможных состояний критической фазы. Следовательно, критическая фаза способна к $n-1$ независимым изменениям, не нарушающим критическое состояние.

Таким образом, однокомпонентная критическая фаза *нонвариантна*. Графически она будет изображаться точкой, называемой критической.

Критическая фаза двухкомпонентной системы является *моновариантной*. Поэтому ее состояние графически будет изображаться критической кривой. Так, если для системы фенол—вода построить диаграмму $p-T$—состав, то получим поверхность, изображающую состояния сосуществующих фаз. При пересечении этой поверхности плоскостью, параллельной координатной плоскости T—состав, что отвечает условию постоянства давления, получим кривую AKB, изображенную на рис. 4.1. Точка K принадлежит критической кривой.

В случае трехкомпонентных систем критическая фаза имеет уже две степени свободы.

3. *n-компонентная критическая фаза может сосуществовать не более, чем с $n-1$ фазами.*

Согласно правилу фаз, образование каждой новой фазы обусловливает сокращение числа степеней свободы на единицу. Так как n-компонентная критическая фаза имеет $n-1$ степеней свободы, то она может сосуществовать не более чем с $n-1$ обыкновенными фазами. Поэтому критическая фаза однокомпонентной системы, поскольку она нонвариантна, не может сосуществовать с другой фазой. Критическая фаза двухкомпонентной системы может сосуществовать с одной фазой, а трехкомпонентной системы — с двумя фазами.

4. *Критическая фаза подчиняется двум особым уравнениям, называемым уравнениями критической фазы.*

Действительно, n-компонентная система в критическом состоянии обладает $n-1$ степенями свободы, т. е. на две степени свободы меньше, чем обыкновенная n-компонентная однофазная система. Поэтому должны существовать два независимых уравнения между параметрами, характеризующими критическое состояние системы. Эти уравнения описывают особые свойства критической фазы.

5. *При подсчете числа степеней свободы по правилу фаз критическую фазу следует считать троекратно.*

Как следует из изложенного, n-компонентная критическая

фаза обладает тем же числом степеней свободы, что и n-компонентная трехфазная система.

Ниже будет показано, что критическая фаза не является исключением из правила фаз. Наоборот, при правильном толковании правила фаз особенности критической фазы лишний раз подтверждают его справедливость. Эти особенности находят свое выражение в двух уравнениях критического состояния, которые накладывают две дополнительные связи на параметры состояния критической фазы и тем самым снижают число степеней свободы последней на две единицы. Поэтому критическая фаза, в отличие от обыкновенной, снижает число степеней свободы гетерогенной системы не на единицу, а на три единицы.

6. *Состояние критической фазы принадлежит границе устойчивости относительно непрерывных изменений.*

Для доказательства этого рассмотрим две сосуществующие фазы.

Согласно условиям равновесия, давление, температура и химические потенциалы всех компонентов в этих фазах одинаковы. Возьмем одну из сосуществующих фаз и зададим значения $n+1$ величинам T, $\mu_1, \ldots, \mu_{i-1}, \mu_{i+1}, \ldots, \mu_n$ и V из общего числа $(n+2)$ независимых переменных для отдельной фазы. Проследим, как будет изменяться химический потенциал i-го компонента при изменении m_i числа молей, когда выполняется условие постоянства указанных величин. Необходимо иметь в виду, что при изменении величины m_i будут также изменяться энтропия и числа молей остальных компонентов, но зависимо — в соответствии с заданными значениями закрепленных параметров.

Будем изменять величину m_i от ее значения в одной фазе $\left(m_i^{(1)}\right)$ до ее значения в другой фазе $\left(m_i^{(2)}\right)$. При этом будет пройден весь ряд фаз, промежуточных между двумя данными сосуществующими фазами; часть из них является метастабильной (отрезки MM' и NN' на рис. 4.1), часть — лабильной (отрезок $M'N'$).

Для ряда метастабильных фаз химический потенциал μ_i должен быть возрастающей функцией m_i, а для ряда лабильных фаз — убывающей в соответствии с критериями устойчивости относительно непрерывных изменений (3,24). Поскольку μ_i при прохождении этого ряда фаз должен изменяться, имея одно и то же значение в начальном и конечном состояниях, то кривая химического потенциала должна иметь форму, изображенную на рис. 4.2. Для отрезков L_1L_1' и L_2L_2', отвечающих метастабильным состояниям, производная

$$\left(\frac{d\mu_i}{dm_i}\right)_{V,\ T,\ \mu_1,\ \ldots,\ \mu_{i-1},\ \mu_{i+1},\ \ldots,\ \mu_n,}$$

в соответствии с требованиями критериев устойчивости относительно непрерывных изменений, положительна, а для отрезка $L_1'L_2'$, отвечающего лабильным состояниям, — отрицательна. В точках L_1' и L_2' выполняется условие

$$\left(\frac{d\mu_i}{dm_i}\right)_{V,\ T,\ \mu_1,\ \ldots,\ \mu_{i-1},\ \mu_{i+1},\ \ldots,\ \mu_n} = 0. \qquad (4,1)$$

Если две сосуществующие фазы брать все ближе и ближе к критической фазе, то ряд фаз, разъединяющих их, будет укорачиваться. Поэтому при слиянии двух сосуществующих фаз в критическую фазу точки L_1, L_1', L_2' и L_2 должны слиться в одну точку K, отвечающую одному из критических состояний. Поскольку при возникновении критического состояния произошло слияние двух состояний, для которых выполняется условие (4,1), то критическое состояние должно тоже удовлетворять этому условию. Как было показано выше, выражение (4,1) является уравнением границы устойчивости относительно непрерывных изменений состояния. Таким образом, критическое состояние принадлежит указанной границе.

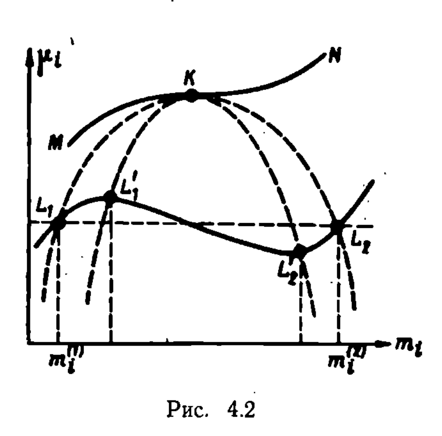


Рис. 4.2

7. *Состояние критической фазы принадлежит границе устойчивости относительно образования новых фаз макроскопических размеров.*

Данное положение следует из того, что критическая фаза возникает в результате слияния двух сосуществующих фаз. Ранее было показано, что состояния непрерывного ряда сосуществующих фаз образуют границу устойчивости относительно образования новых макроскопических фаз. Уравнение этой границы дают условия (2,13) или (2,35). Таким образом, состояние критической фазы расположено на этой границе.

§ 2. Уравнения критической фазы

В предыдущем параграфе было показано, что *состояние критической фазы принадлежит обеим границам устойчивости.* Именно это свойство критической фазы отличает ее от всех остальных фаз.

Существует бесконечное множество состояний фаз, которые разграничивают области лабильных и метастабильных состояний. В их число входит и критическое состояние. Однако

критическое состояние одновременно принадлежит и границе устойчивости относительно прерывных изменений, в то время как остальные состояния принадлежат только границе устойчивости относительно непрерывных изменений.

Существует также бесконечное множество состояний, которые разграничивают области стабильных и метастабильных состояний. Эти состояния также включают в себя и критическое состояние. Однако из числа этих состояний только критическое состояние одновременно принадлежит и границе между метастабильным и лабильным состояниями.

Таким образом, *критическое состояние возникает в результате слияния стабильного, метастабильного и лабильного состояний.*

Ранее было показано, что критические состояния должны удовлетворять двум особым независимым уравнениям. Одним таким уравнением является уравнение границы между областями метастабильных и лабильных состояний (4,1). Второе уравнение является следствием того, что критическое состояние принадлежит границе между стабильными и метастабильными состояниями.

Химический потенциал i-го компонента должен быть возрастающей функцией m_i при постоянных значениях T, $\mu_1, \ldots, \mu_{i-1}, \mu_{i+1}, \ldots, \mu_n$ и V, отвечающих критическому состоянию как до достижения, так и после достижения критического состояния. Но так как для критического состояния выполняется уравнение (4,1), то это может быть только при условии, что и вторая производная химического потенциала равна нулю. В противном случае не удовлетворялся бы один из критериев устойчивости относительно непрерывных изменений (3,24).

Геометрическая иллюстрация этого вывода дана на рис. 4.2. Кривая химического потенциала MN проходит через точку K, отвечающую критическому состоянию и являющуюся точкой перегиба. Ветви MK и NK расположены в области стабильных состояний и их ход удовлетворяет требованиям критерия (3,24). Если бы вторая производная химического потенциала μ_i была бы положительна или отрицательна, то кривая MN проходила бы через минимум или максимум, что противоречит равенству (3,24).

Таким образом, уравнениями критического состояния являются

$$\left(\frac{d\mu_i}{dm_i}\right)_{V,\, T,\, \mu_1, \ldots, \mu_{i-1}, \mu_{i+1}, \ldots, \mu_n} = 0,$$
$$\left(\frac{d^2\mu_i}{dm_i^2}\right)_{V,\, T,\, \mu_1, \ldots, \mu_{i-1}, \mu_{i+1}, \ldots, \mu_n} = 0. \qquad (4,2)$$

В зависимости от выбора независимых переменных существуют различные формы записи уравнений критического состояния (4,2).

Первоначально рассмотрим вывод уравнений критического состояния, когда в качестве переменных избраны η, V, m_1, m_2, ..., m_n, для которых свойством характеристичности обладает внутренняя энергия. При постоянстве объема имеем следующие очевидные равенства:

$$\left.\begin{aligned} dT &= \frac{\partial T}{\partial \eta} d\eta + \frac{\partial T}{\partial m_1} dm_1 + \ldots + \frac{\partial T}{\partial m_n} dm_n, \\ d\mu_1 &= \frac{\partial \mu_1}{\partial \eta} d\eta + \frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} dm_1 + \ldots + \frac{\partial \mu_1}{\partial m_n} dm_n, \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ d\mu_n &= \frac{\partial \mu_n}{\partial \eta} d\eta + \frac{\partial \mu_n}{\partial m_1} dm_1 + \ldots + \frac{\partial \mu_n}{\partial m_n} dm_n. \end{aligned}\right\} \quad (4,3)$$

Закрепим теперь значения T, μ_1, ..., μ_{i-1}, μ_{i+1}, ..., μ_n. Тогда во всех выражениях (4,3), за исключением соотношения для μ_i, слева будут стоять нули. Решая систему уравнений (4,3) относительно dm_i, найдем

$$\left(\frac{d\mu_i}{dm_i}\right)_{V,\, T,\, \mu_1,\, \ldots,\, \mu_{i-1},\, \mu_{i+1},\, \ldots,\, \mu_n} = \frac{R_V^{(n+1)}}{R_{V,\, m_i}^{(n)}}, \quad (4,4)$$

где в числителе и знаменателе стоят якобианы, определяемые по формулам:

$$R_V^{(n+1)} \equiv \frac{\partial (T, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n)}{\partial (\eta, m_1, m_2, \ldots, m_n)}, \quad (4,5)$$

$$R_{V,\, m_i}^{(n)} \equiv \frac{\partial (T, \mu_1, \ldots, \mu_{i-1}, \mu_{i+1}, \ldots, \mu_n)}{\partial (\eta, m_1, \ldots, m_{i-1}, m_{i+1}, \ldots, m_n)}. \quad (4,6)$$

Здесь верхние индексы при R указывают порядок определителя, а нижние индексы — закрепленные параметры.

Согласно уравнению (4,4), справедливо

$$\left(\frac{d^2\mu_i}{dm_i^2}\right)_{V,\, T,\, \mu_1,\, \ldots,\, \mu_{i-1},\, \mu_{i+1},\, \ldots,\, \mu_n} = \frac{R_{V,\, m_i}^{(n)} \dfrac{dR_V^{(n+1)}}{dm_i} - R_V^{(n+1)} \dfrac{dR_{V,\, m_i}^{(n)}}{dm_i}}{\left(R_{V,\, m_i}^{(n)}\right)^2}. \quad (4,7)$$

Согласно уравнениям (4,2) и формулам (4,4) и (4,7), определитель $R_V^{(n+1)}$ и его производная $\dfrac{dR_V^{(n+1)}}{dm_i}$ для критического состояния равны нулю. Следовательно, имеем

$$R_V^{(n+1)} = 0, \quad \frac{\partial R_V^{(n+1)}}{\partial \eta} d\eta + \frac{\partial R_V^{(n+1)}}{\partial m_1} dm_1 + \ldots + \frac{\partial R_V^{(n+1)}}{\partial m_n} dm_n = 0. \quad (4,8)$$

Для критического состояния левые части выражений (4,3), согласно уравнениям (3,50), равны нулю. Заменим любое из выражений (4,3) на второе уравнение системы (4,8). Для того чтобы в полученной системе $(n+1)$ уравнений дифференциалы

независимых переменных $\eta, m_1, \ldots, m_n$ были отличны от нуля, необходимо равенство нулю ее определителя. Последний имеет следующий вид:

$$S_V^{(n+1)} \equiv \frac{\partial\left(R_V^{(n+1)}, \mu_1, \ldots, \mu_n\right)}{\partial(\eta, m_1, \ldots, m_n)}, \tag{4,9}$$

или

$$S_V^{(n+1)} \equiv \frac{\partial\left(T, \mu_1, \ldots, \mu_{k-1}, R_V^{(n+1)}, \mu_{k+1}, \ldots, \mu_n\right)}{\partial(\eta, m_1, \ldots, m_{k-1}, m_k, m_{k+1}, \ldots, m_n)}. \tag{4,10}$$

Определитель $S_V^{(n+1)}$ может быть получен из определителя $R_V^{(n+1)}$ путем замены в нем элементов одной из строк на производные, стоящие во втором уравнении системы (4,8).

Таким образом, уравнения критического состояния в переменных $V, \eta, m_1, \ldots, m_n$ могут быть записаны следующим образом:

$$R_V^{(n+1)} = 0, \tag{4,11}$$

$$S_V^{(n+1)} = 0. \tag{4,12}$$

Выведем теперь уравнения критического состояния в переменных $T, V, m_1, \ldots, m_n$, для которых свойством характеристичности обладает свободная энергия Гельмгольца.

При постоянстве T и m_n справедливо

$$\left.\begin{aligned} dP &= \frac{\partial P}{\partial V} dV + \frac{\partial P}{\partial m_1} dm_1 + \ldots + \frac{\partial P}{\partial m_{n-1}} dm_{n-1}, \\ d\mu_1 &= \frac{\partial \mu_1}{\partial V} dV + \frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} dm_1 + \ldots + \frac{\partial \mu_1}{\partial m_{n-1}} dm_{n-1}, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ d\mu_{n-1} &= \frac{\partial \mu_{n-1}}{\partial V} dV + \frac{\partial \mu_{n-1}}{\partial m_1} dm_1 + \ldots + \frac{\partial \mu_{n-1}}{\partial m_{n-1}} dm_{n-1}. \end{aligned}\right\} \tag{4,13}$$

Если в уравнениях (4,13) закрепить значения $P, \mu_1, \ldots, \mu_{i-1}, \mu_{i+1}, \ldots, \mu_{n-1}$, то, решая систему относительно dm_i, найдем

$$\left(\frac{d\mu_i}{dm_i}\right)_{T, P, \mu_1, \ldots, \mu_{i-1}, \mu_{i+1}, \ldots, \mu_{n-1}, m_n} = \frac{\dfrac{\partial(P, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_{n-1})}{\partial(V, m_1, m_2, \ldots, m_{n-1})}}{\dfrac{\partial(P, \mu_1, \ldots, \mu_{i-1}, \mu_{i+1}, \ldots, \mu_{n-1})}{\partial(V, m_1, \ldots, m_{i-1}, m_{i+1}, \ldots, m_{n-1})}}. \tag{4,14}$$

Введем обозначения:

$$R_{T, m_n}^{(n)} \equiv \frac{\partial(P, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_{n-1})}{\partial(V, m_1, m_2, \ldots, m_{n-1})}; \tag{4,15}$$

$$R_{T, m_i, m_n}^{(n-1)} \equiv \frac{\partial(P, \mu_1, \ldots, \mu_{i-1}, \mu_{i+1}, \ldots, \mu_{n-1})}{\partial(V, m_1, \ldots, m_{i-1}, m_{i+1}, \ldots, m_{n-1})}. \tag{4,16}$$

Следовательно,

$$\left(\frac{d\mu_i}{dm_i}\right)_{T,\, P,\, \mu_1,\, \ldots,\, \mu_{i-1},\, \mu_{i+1},\, \ldots,\, \mu_{n-1},\, m_n} = \frac{R^{(n)}_{T,\, m_n}}{R^{(n-1)}_{T,\, m_i,\, m_n}}. \qquad (4{,}17)$$

Из равенства (4,17) следует

$$\left(\frac{d^2\mu_i}{dm_i^2}\right)_{T,\, P,\, \mu_1,\, \ldots,\, \mu_{i-1},\, \mu_{i+1},\, \ldots,\, \mu_{n-1},\, m_n} =$$

$$= \frac{R^{(n-1)}_{T,\, m_i,\, m_n}\dfrac{dR^{(n)}_{T,\, m_n}}{dm_i} - R^{(n)}_{T,\, m_n}\dfrac{dR^{(n-1)}_{T,\, m_i,\, m_n}}{dm_i}}{\left(R^{(n-1)}_{T,\, m_i,\, m_n}\right)^2}. \qquad (4{,}18)$$

Согласно выражениям (4,2), (4,17) и (4,18), для критического состояния должны выполняться уравнения:

$$R^{(n)}_{T,\, m_n} = 0,\ \frac{\partial R^{(n)}_{T,\, m_n}}{\partial V}dV + \frac{\partial R^{(n)}_{T,\, m_n}}{\partial m_1}dm_1 + \ldots + \frac{\partial R^{(n)}_{T,\, m_n}}{\partial m_{n-1}}dm_{n-1} = 0. \qquad (4{,}19)$$

Если одно из соотношений (4,13) заменить на второе уравнение системы (4,19) и закрепить соответствующие интенсивные параметры, то, поскольку состояние критической фазы может изменяться (dV, $dm^{(1)}$, ..., dm_{n-1} отличны от нуля), должно выполняться условие равенства нулю определителя $S^{(n)}_{T,\, m_n}$ полученной системы уравнений. Определитель системы имеет вид

$$S^{(n)}_{T,\, m_n} \equiv \frac{\partial\left(R^{(n)}_{T,\, m_n},\ \mu_1,\ \ldots,\ \mu_{n-1}\right)}{\partial\left(V,\ m_1,\ \ldots,\ m_{n-1}\right)}, \qquad (4{,}20)$$

или

$$S^{(n)}_{T,\, m_n} \equiv \frac{\partial\left(P,\ \mu_1,\ \ldots,\ \mu_{k-1},\ R^{(n)}_{T,\, m_n},\ \mu_{k+1},\ \ldots,\ \mu_{n-1}\right)}{\partial\left(V,\ m_1,\ \ldots,\ m_{k-1},\ m_k,\ m_{k+1},\ \ldots,\ m_{n-1}\right)}. \qquad (4{,}21)$$

Он может быть получен из определителя $R^{(n)}_{T,\, m_n}$ путем замены элементов одной из строк на частные производные, стоящие во втором уравнении системы (4,19).

Таким образом, для критического состояния должны выполняться следующие уравнения:

$$\begin{aligned} R^{(n)}_{T,\, m_n} &= 0, \\ S^{(n)}_{T,\, m_n} &= 0, \end{aligned} \qquad (4{,}22)$$

если в качестве независимых переменных избрать T, V, m_1, ..., m_n.

Для того, чтобы вывести уравнения критического состояния в переменных P, T, m_1, ..., m_n, рассмотрим следующую систему уравнений, справедливых при условии постоянства P, T и m_n:

$$
\left.\begin{aligned}
d\mu_1 &= \frac{\partial\mu_1}{\partial m_1} dm_1 + \ldots + \frac{\partial\mu_1}{\partial m_{n-1}} dm_{n-1}, \\
d\mu_2 &= \frac{\partial\mu_2}{\partial m_1} dm_1 + \ldots + \frac{\partial\mu_2}{\partial m_{n-1}} dm_{n-1}, \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
d\mu_{n-1} &= \frac{\partial\mu_{n-1}}{\partial m_1} dm_1 + \ldots + \frac{\partial\mu_{n-1}}{\partial m_{n-1}} dm_{n-1}.
\end{aligned}\right\} \quad (4,23)
$$

Если в системе (4,23) закрепить все химические потенциалы, за исключением μ_i, то получим

$$
\left(\frac{d\mu_i}{dm_i}\right)_{P,\ T,\ \mu_1,\ \ldots,\ \mu_{i-1},\ \mu_{i+1},\ \ldots,\ \mu_{n-1},\ m_n} = \frac{R^{(n-1)}_{P,\ T,\ m_n}}{R^{(n-2)}_{P,\ T,\ m_i,\ m_n}}, \quad (4,24)
$$

где

$$
R^{(n-1)}_{P,\ T,\ m_n} \equiv \frac{\partial(\mu_1,\ \mu_2,\ \ldots,\ \mu_{n-1})}{\partial(m_1,\ m_2,\ \ldots,\ m_{n-1})}; \quad (4,25)
$$

$$
R^{(n-2)}_{P,\ T,\ m_i,\ m_n} \equiv \frac{\partial(\mu_1,\ \ldots,\ \mu_{i-1},\ \mu_{i+1},\ \ldots,\ \mu_{n-1})}{\partial(m_1,\ \ldots,\ m_{i-1},\ m_{i+1},\ \ldots,\ m_{n-1})}. \quad (4,26)
$$

Согласно равенству (4,24), справедливо

$$
\left(\frac{d^2\mu_i}{dm_i^2}\right)_{P,\ T,\ \mu_1,\ \ldots,\ \mu_{i-1},\ \mu_{i+1},\ \ldots,\ \mu_{n-1},\ m_n} =
$$

$$
= \frac{R^{(n-2)}_{P,\ T,\ m_i,\ m_n} \dfrac{dR^{(n-1)}_{P,\ T,\ m_n}}{dm_i} - R^{(n-1)}_{P,\ T,\ m_n} \dfrac{dR^{(n-2)}_{P,\ T,\ m_i,\ m_n}}{dm_i}}{\left(R^{(n-2)}_{P,\ T,\ m_i,\ m_n}\right)^2}. \quad (4,27)
$$

Для критического состояния, если учесть выражения (4,2), (4,24) и (4,27), справедливо

$$
R^{(n-1)}_{P,\ T,\ m_n} = 0, \quad \frac{\partial R^{(n-1)}_{P,\ T,\ m_n}}{\partial m_1} dm_1 + \ldots + \frac{\partial R^{(n-1)}_{P,\ T,\ m_n}}{\partial m_{n-1}} dm_{n-1} = 0. \quad (4,28)
$$

Если одно из соотношений (4,23) заменить на второе уравнение в системе (4,28) и ввести условие постоянства химических потенциалов в других соотношениях, то получим систему уравнений, определитель которой должен быть равен нулю. Последнее с необходимостью вытекает из способности критической n-компонентной фазы изменять состояние.

Этот определитель имеет следующий вид:

$$
S^{(n-1)}_{P,\ T,\ m_n} \equiv \frac{\partial\left(\mu_1,\ \ldots,\ \mu_{k-1},\ R^{(n-1)}_{P,\ T,\ m_n},\ \mu_{k+1},\ \ldots,\ \mu_{n-1}\right)}{\partial(m_1,\ \ldots,\ m_{k-1},\ m_k,\ m_{k+1},\ \ldots,\ m_{n-1})} \quad (4,29)
$$

и может быть получен из определителя $R^{(n-1)}_{P,\ T,\ m_n}$, если в последнем элементы какой-нибудь строки заменить частными производными, содержащимися во втором уравнении системы (4,28).

Следовательно, уравнения критического состояния, выраженные в переменных P, T, $m_1, \ldots, m_n$, имеют вид

$$R^{(n-1)}_{P,T,m_n} = 0,$$
$$S^{(n-1)}_{P,T,m_n} = 0. \qquad (4,30)$$

Эту систему уравнений критического состояния можно записать иначе, если в качестве переменных состава избрать молярные доли $x_1, x_2, \ldots, x_{n-1}$.

Так как

$$dx_i = \frac{\sum\limits_{j \neq i}^{n} m_j\, dm_i}{\left(\sum\limits_{j=1}^{n} m_j\right)^2} \qquad (4,31)$$

и

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial m_k} = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial m_i\, \partial m_k}, \qquad (4,32)$$

то

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial m_k} \sim \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_i\, \partial x_k}. \qquad (4,33)$$

Поэтому уравнения критического состояния (4,30) в переменных P, T, $x_1, x_2, \ldots, x_{n-1}$ записываются следующим образом:

$$U^{(k)}_{n-1} \equiv \begin{vmatrix} \zeta^{(k)}_{11} & \zeta^{(k)}_{12} & \ldots & \zeta^{(k)}_{1,n-1} \\ \zeta^{(k)}_{21} & \zeta^{(k)}_{22} & \ldots & \zeta^{(k)}_{2,n-1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \zeta^{(k)}_{n-1,1} & \zeta^{(k)}_{n-1,2} & \ldots & \zeta^{(k)}_{n-1,n-1} \end{vmatrix} = 0, \qquad (4,34)$$

$$V^{(k)}_{n-1} \equiv \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_1}\right)^{(k)} & \left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_2}\right)^{(k)} & \ldots & \left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_{n-1}}\right)^{(k)} \\ \zeta^{(k)}_{21} & \zeta^{(k)}_{22} & \ldots & \zeta^{(k)}_{2,n-1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \zeta^{(k)}_{n-1,1} & \zeta^{(k)}_{n-1,2} & \ldots & \zeta^{(k)}_{n-1,n-1} \end{vmatrix} = 0. \qquad (4,35)$$

Здесь $U^{(k)}_{n-1}$ — определитель Δ_{n-1} (3,43), записанный для критической фазы. Верхний индекс k указывает, что берутся значения соответствующих величин для критической фазы.

Как видно из рассмотренных выводов, вид уравнений критического состояния зависит от выбора независимых параметров состояния. Выбор же последних определяется условиями существования исследуемой системы. Все выведенные уравнения эквивалентны, так как они вытекают при соответствующих условиях из исходной системы уравнений (4,2). Но поскольку они справедливы при закреплении различных параметров состояния, они не тождественны. Исходные уравнения (4,2)

записаны в самом общем виде и справедливы для любой системы координат.

Применим полученные уравнения критической фазы к одно- и двухкомпонентным системам.

Из уравнений (4,22) для однокомпонентной системы получаем:

$$R^{(1)}_{T,\,m_1} = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,\,m_1} = 0,$$
$$S^{(1)}_{T,\,m_1} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T,\,m_1} = 0. \qquad (4,36)$$

На рис. 4.3 изображена зависимость давления однокомпонентной системы от объема при постоянстве температуры и массы системы. Кривая AKB изображает состояния сосуществующих фаз. Она является границей устойчивости относи-

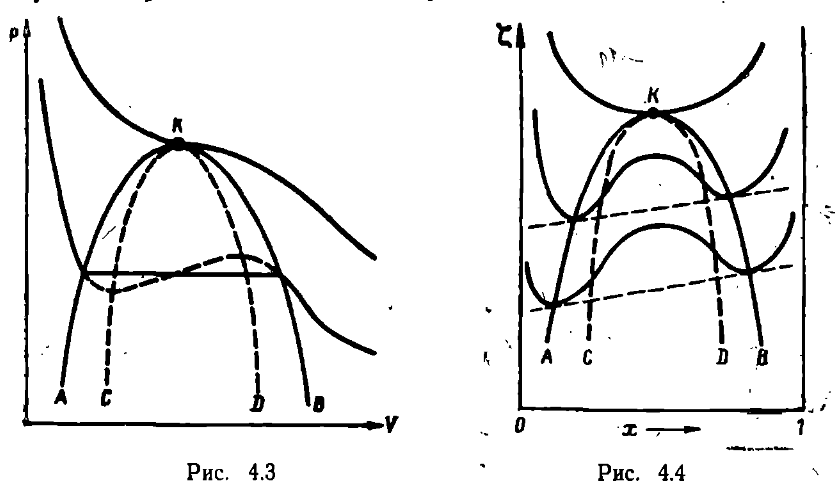


Рис. 4.3 Рис. 4.4

тельно прерывных изменений. Кривая CKD разделяет области метастабильных и лабильных состояний и является, следовательно, границей устойчивости относительно непрерывных изменений. Ее уравнением является первое уравнение системы (4,36). В критической точке K эти кривые соприкасаются, так как критическое состояние принадлежит обеим границам устойчивости. Кривая давления, проходящая через критическую точку, согласно системе (4,36), имеет перегиб. Касательная к этой кривой в точке перегиба горизонтальна.

Согласно выражениям (4,34) и (4,35), двухкомпонентная система имеет следующие уравнения критической фазы:

$$U^{(k)}_1 = \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_1^2}\right)_{P,\,T} = 0,$$
$$V^{(k)}_1 = \left(\frac{\partial^3 \zeta}{\partial x_1^3}\right)_{P,\,T} = 0. \qquad (4,37)$$

На рис. 4.4 изображена зависимость термодинамического потенциала Гиббса от состава для бинарной системы при изотермо-изобарических условиях. Кривые *AKB* и *CKD* являются соответственно границами устойчивости относительно прерывных и непрерывных изменений. В критической точке они соприкасаются. Уравнением кривой *CKD* является первое уравнение системы (4,37). Кривая *CKD* является геометрическим местом точек перегиба ζ-кривой.

§ 3. Критерии устойчивости критической фазы относительно непрерывных изменений

Так как критические состояния реализуемы, то они должны удовлетворять критериям устойчивости относительно непрерывных изменений. Поэтому для критического состояния, согласно неравенству (3,16), должно выполняться условие

$$\left(\frac{\Delta\mu_i}{\Delta m_i}\right)_{V,\,T,\,\mu_1,\,\ldots,\,\mu_{i-1},\,\mu_{i+1},\,\ldots,\,\mu_n} > 0. \qquad (4,38)$$

Если полное приращение химического потенциала $\Delta\mu_i$ при условиях, указанных в этом неравенстве, разложить в ряд Тейлора, то получим

$$\frac{\Delta\mu_i}{\Delta m_i} = \frac{d\mu_i}{dm_i} + \frac{1}{2!}\cdot\frac{d^2\mu_i}{dm_i^2}\Delta m_i + \frac{1}{3!}\cdot\frac{d^3\mu_i}{dm_i^3}(\Delta m_i)^2 + \ldots \qquad (4,39)$$

Если учесть уравнения критического состояния (4,2) и неравенство (4,38), то, согласно выражению (4,39), *достаточный критерий устойчивости критической фазы относительно непрерывных изменений состояния* имеет вид

$$\left(\frac{d^3\mu_i}{dm_i^3}\right)_{V,\,T,\,\mu_1,\,\ldots,\,\mu_{i-1},\,\mu_{i+1},\,\ldots,\,\mu_n} > 0. \qquad (4,40)$$

Если в неравенстве (4,40) поставить знак $\geqslant$, то получим *необходимый критерий устойчивости*. При равенстве нулю производной третьего порядка должна быть положительна ближайшая отличная от нуля производная более высокого и нечетного порядка. Это с очевидностью следует из разложения в ряд. Так же как и уравнения критического состояния, критерий устойчивости может быть записан по-разному, в зависимости от выбора переменных.

Производная в неравенстве (4,40) берется при постоянстве объема и температуры и при условии постоянства всех химических потенциалов, за исключением μ_i. Последнее условие в развернутом виде можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial m_1}\cdot\frac{dm_1}{dm_i} + \ldots + \frac{\partial\mu_1}{\partial m_{i-1}}\cdot\frac{dm_{i-1}}{dm_i} + \frac{\partial\mu_1}{\partial m_{i+1}}\cdot\frac{dm_{i+1}}{dm_i} + \ldots + \frac{\partial\mu_1}{\partial m_n}\cdot\frac{dm_n}{dm_i} = -\frac{\partial\mu_1}{\partial m_i},$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (4,41)$$

$$\frac{\partial\mu_{i-1}}{\partial m_1}\cdot\frac{dm_1}{dm_i}+\ldots+\frac{\partial\mu_{i-1}}{\partial m_{i-1}}\cdot\frac{dm_{i-1}}{dm_i}+\frac{\partial\mu_{i-1}}{\partial m_{i+1}}\cdot\frac{dm_{i+1}}{dm_i}+\ldots+$$
$$+\frac{\partial\mu_{i-1}}{\partial m_n}\cdot\frac{dm_n}{dm_i}=-\frac{\partial\mu_{i-1}}{\partial m_i},$$
$$\frac{\partial\mu_{i+1}}{\partial m_1}\cdot\frac{dm_1}{dm_i}+\ldots+\frac{\partial\mu_{i+1}}{\partial m_{i-1}}\cdot\frac{dm_{i-1}}{dm_i}+\frac{\partial\mu_{i+1}}{\partial m_{i+1}}\cdot\frac{dm_{i+1}}{dm_i}+\ldots+$$
$$+\frac{\partial\mu_{i+1}}{\partial m_n}\cdot\frac{dm_n}{dm_i}=-\frac{\partial\mu_{i+1}}{\partial m_i},$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\frac{\partial\mu_n}{\partial m_1}\cdot\frac{dm_1}{dm_i}+\ldots+\frac{\partial\mu_n}{\partial m_{i-1}}\cdot\frac{dm_{i-1}}{dm_i}+\frac{\partial\mu_n}{\partial m_{i+1}}\cdot\frac{dm_{i+1}}{dm_i}+\ldots+$$
$$+\frac{\partial\mu_n}{\partial m_n}\cdot\frac{dm_n}{dm_i}=-\frac{\partial\mu_n}{\partial m_i}.$$

Из этой системы уравнений следует, что масса только одного (i-го) компонента изменяется независимо. Изменения масс всех остальных компонентов могут быть найдены с помощью системы (n—1) уравнений (4,41). Определителем этой системы является

$$A\equiv\frac{\partial(\mu_1,\ldots,\mu_{i-1},\mu_{i+1},\ldots,\mu_n)}{\partial(m_1,\ldots,m_{i-1},m_{i+1},\ldots,m_n)}. \qquad (4{,}42)$$

Решая систему (4,41) относительно производных $\frac{dm_k}{dm_i}$, получим:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{dm_1}{dm_i}&=-\frac{1}{A}\cdot\frac{\partial(\mu_1,\ldots,\mu_{i-1},\mu_{i+1},\ldots,\mu_n)}{\partial(m_i,m_2,\ldots,m_{i-1},m_{i+1},\ldots,m_n)},\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
\frac{dm_{i-1}}{dm_i}&=-\frac{1}{A}\cdot\frac{\partial(\mu_1,\ldots,\mu_{i-1},\mu_{i+1},\ldots,\mu_n)}{\partial(m_1,\ldots,m_i,m_{i+1},\ldots,m_n)},\\
\frac{dm_{i+1}}{dm_i}&=-\frac{1}{A}\cdot\frac{\partial(\mu_1,\ldots,\mu_{i-1},\mu_{i+1},\ldots,\mu_n)}{\partial(m_1,\ldots,m_{i-1},m_i,\ldots,m_n)},\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
\frac{dm_n}{dm_i}&=-\frac{1}{A}\cdot\frac{\partial(\mu_1,\ldots,\mu_{i-1},\mu_{i+1},\ldots,\mu_n)}{\partial(m_1,\ldots,m_{i-1},m_{i+1},\ldots,m_n,m_i)}.
\end{aligned}\right\} \qquad (4{,}43)$$

Определители, стоящие в правой части выражений (4,43), могут быть получены из определителя A путем замены элементов соответствующей вертикали свободными членами уравнений (4,41).

Запишем теперь в развернутом виде производные, стоящие в уравнениях критического состояния (4,2) и неравенстве (4,40).

Имеем

$$\frac{d\mu_i}{dm_i}=\frac{\partial\mu_i}{\partial m_1}\cdot\frac{dm_1}{dm_i}+\ldots+\frac{\partial\mu_i}{\partial m_{i-1}}\cdot\frac{dm_{i-1}}{dm_i}+$$
$$+\frac{\partial\mu_i}{\partial m_{i+1}}\cdot\frac{dm_{i+1}}{dm_i}+\ldots+\frac{\partial\mu_i}{\partial m_n}\cdot\frac{dm_n}{dm_i}.$$

Если в полученное выражение подставить значения производных $\frac{dm_k}{dm_i}$ из системы (4,43), то выражения для производной $\frac{d\mu_i}{dm_i}$ можно записать следующим образом:

$$\left(\frac{d\mu_i}{dm_i}\right)_{T,\,V,\,\mu_1,\,\ldots,\,\mu_{i-1},\,\mu_{i+1},\,\ldots,\,\mu_n}=\frac{B}{A}, \tag{4,44}$$

где

$$B\equiv\frac{\partial(\mu_1,\ \mu_2,\ \ldots,\ \mu_n)}{\partial(m_1,\ m_2,\ \ldots,\ m_n)}. \tag{4,45}$$

С помощью уравнения (4,44) можно найти выражение для второй производной:

$$\frac{d^2\mu_i}{dm_i^2}=\frac{1}{A}\cdot\frac{dB}{dm_i}-\frac{B}{A^2}\cdot\frac{dA}{dm_i}, \tag{4,46}$$

где

$$\frac{dB}{dm_i}=\frac{\partial B}{\partial m_1}\cdot\frac{dm_1}{dm_i}+\ldots+\frac{\partial B}{\partial m_{i-1}}\cdot\frac{dm_{i-1}}{dm_i}+\frac{\partial B}{\partial m_i}+$$
$$+\frac{\partial B}{\partial m_{i+1}}\cdot\frac{dm_{i+1}}{dm_i}+\ldots+\frac{\partial B}{\partial m_n}\cdot\frac{dm_n}{dm_i}. \tag{4,47}$$

Если в последнее выражение подставить из системы (4,43) значения производных $\frac{dm_k}{dm_i}$, то получим

$$\frac{dB}{dm_i}=\frac{C}{A} \tag{4,48}$$

и

$$\left(\frac{d^2\mu_i}{dm_i^2}\right)_{T,\,V,\,\mu_1,\,\ldots,\,\mu_{i-1},\,\mu_{i+1},\,\ldots,\,\mu_n}=\frac{C}{A^2}-\frac{B}{A^2}\cdot\frac{dA}{dm_i}, \tag{4,49}$$

где

$$C\equiv\frac{\partial(\mu_1,\ \ldots,\ \mu_{i-1},\ B,\ \mu_{i+1},\ \ldots,\ \mu_n)}{\partial(m_1,\ \ldots,\ m_{i-1},\ m_i,\ m_{i+1},\ \ldots,\ m_n)}. \tag{4,50}$$

Определитель C получается из определителя B путем замены элементов i-й строки производными $\frac{\partial B}{\partial m_1}$, $\frac{\partial B}{\partial m_2}$, $\ldots$, $\frac{\partial B}{\partial m_n}$. Наконец, с помощью уравнения (4,49) можно найти выражение для производной третьего порядка:

$$\left(\frac{d^3\mu_i}{dm_i^3}\right)_{T,\,V,\,\mu_1,\,\ldots,\,\mu_{i-1},\,\mu_{i+1},\,\ldots,\,\mu_n}=\frac{1}{A^2}\cdot\frac{dC}{dm_i}-C\cdot\frac{d}{dm_i}\left(\frac{1}{A^2}\right)-$$
$$-\frac{C}{A}\left(\frac{1}{A^2}\cdot\frac{dA}{dm_i}\right)-B\cdot\frac{d}{dm_i}\left(\frac{1}{A^2}\cdot\frac{dA}{dm_i}\right). \tag{4,51}$$

Согласно (4,43),

$$\frac{dC}{dm_i}=\frac{D}{A}, \tag{4,52}$$

где

$$D\equiv\frac{\partial(\mu_1, \ldots, \mu_{i-1}, C, \mu_{i+1}, \ldots, \mu_n)}{\partial(m_1, \ldots, m_{i-1}, m_i, m_{i+1}, \ldots, m_n)}. \tag{4,53}$$

Согласно уравнениям критического состояния (4,2) и формулам (4,44) и (4,49), определители B и C должны быть равны нулю для критической фазы. Из критерия устойчивости (4,40) и формул (4,51) и (4,52) следует, что определитель D должен быть положительным.

Таким образом, для критической фазы должны выполняться условия

$$\begin{aligned} B&=0,\\ C&=0,\\ D&>0. \end{aligned} \tag{4,54}$$

ПРИНЦИПЫ СМЕЩЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ

§ 1. Формулировка задачи

Представляет большую теоретическую и практическую ценность выяснение закономерностей, устанавливающих характер влияния различных факторов на протекание химических и фазовых процессов. Для количественного решения этого вопроса необходимо знать уравнения, описывающие ход этих процессов. Таким путем можно получить наиболее полную и количественную характеристику изучаемого процесса. Количественные закономерности дают возможность предсказывать не только направление смещения равновесия под воздействием тех или иных факторов при тех или иных условиях, но и величину этого смещения. Количественное описание процессов часто является весьма сложным и не всегда практически осуществимым. Поэтому большой интерес представляют термодинамические правила, позволяющие предсказывать лишь направление смещения химических и фазовых процессов под влиянием различных факторов.

Внешние воздействия на систему могут быть осуществлены путем подвода или отбора тепла (изменение температуры), сжатия или расширения (изменение давления), добавления или изъятия тех или иных веществ (изменения концентрации) и изменения напряженности внешнего силового поля. Поэтому правила, позволяющие предсказывать направление смещения состояний равновесия гомогенных и гетерогенных систем под воздействием указанных факторов, имеют большую научную ценность.

При изучении смещения состояния равновесия под внешним воздействием следует иметь в виду, что *результат внешнего воздействия зависит от природы процесса смещения, характера воздействующего внешнего фактора и условий проведения процесса.*

Поэтому, очевидно, лишены достаточного основания попытки искать общие правила смещения состояния равновесия для различных по своей природе процессов.

Так, совершенно очевидно, что нагревание системы при изобарических и изохорических условиях не равноценно. То же можно утверждать относительно изотермического и адиабатического изменений объема и т. д. В связи с этим представляет существенный интерес вопрос о соотношении интенсивностей воздействия одного и того же фактора при различных условиях.

Поиски общих положений, которые позволили бы предсказывать направление смещения состояния равновесия гомогенных и гетерогенных систем под действием тех или иных сил и в зависимости от условий существования системы, предпринимались рядом исследователей. Вант-Гофф в 1883 г. сформулировал принцип смещения обратимых химических реакций, который позволяет предсказывать направление смещения химического равновесия при изменении температуры в зависимости от знака теплового эффекта. Ле Шателье [9] в 1884 г. вывел чисто индуктивным путем принцип смещения равновесия для процессов различных типов. Браун [10] в 1887 г. попытался обосновать принцип смещения с помощью условий устойчивости. В настоящее время этот общий принцип смещения равновесия называют *принципом Ле Шателье — Брауна.* Считается, что этот принцип применим не только к процессам превращения и переноса веществ (химическим и фазовым процессам), но и к процессам других типов. Дальнейшее обоснование принципа Ле Шателье — Брауна было рассмотрено в работах Эренфеста [11] и Планка [12]. При приложении принципа был установлен ряд важных исключений.

Многочисленные попытки дать действительно общую формулировку принципа смещения равновесия не увенчались успехом. Некоторые исследователи [13, 14] пришли к выводу, что если такая общая формулировка и существует, то она очень сложна. Пригожин и Дефа [14] полагают, что неравенство Де Донде выражает принцип Ле Шателье — Брауна в наиболее общей форме.

Принцип Ле Шателье — Брауна обычно формулируют следующим образом: *если система находится в состоянии равновесия, то при действии на нее сил, вызывающих нарушение равновесия, система переходит в такое состояние, в котором эффект внешнего воздействия ослабляется; иначе говоря, внешнее воздействие, выводящее тело из равновесия, стимулирует в нем процессы, стремящиеся ослабить результаты этого воздействия.*

Эпштейн [15] проанализировал процессы, которые послужили основанием для выведения принципа Ле Шателье — Брауна, и показал, что они относятся к двум совершенно различным типам процессов смещения равновесия. На этом основании он пришел к выводу, что *принцип Ле Шателье — Брауна должен распадаться по крайней мере на два различных и не связанных друг с другом правила.*

Процессы, связанные с превращением и переходом веществ (гомогенные и гетерогенные химические реакции, фазовые процессы), принадлежат к одному типу процессов, а процессы с участием так называемых вторичных сил — к другому типу. Естественно, что не может существовать правила, которое было бы одновременно справедливо для обоих типов процессов. Очевидно, этим и объясняются неудачи в поисках такой формулировки принципа Ле Шателье — Брауна, которая была бы приложима к обоим типам процессов. Поэтому ниже принцип смещения равновесия будет рассмотрен для каждого типа процессов в отдельности.

§ 2. Принцип смещения химических и фазовых равновесий

Первоначально будет рассмотрено смещение обратимых химических реакций, а затем смещение фазовых равновесий. Смещение таких равновесий связано с превращением или переходом веществ или и с тем, и с другим вместе.

Обратимые химические реакции

Фундаментальное уравнение (2,23) можно записать следующим образом:

$$d\zeta = -\sum_{l} Y_l dX_l + \sum_{i=1}^{n} \mathrm{M}_i dm_i, \qquad (5,1)$$

где $X_l = -P$, T, E, H (соответственно давление, температура, напряженность электрического и магнитного полей), а $Y_l = V$, η, Π, M (соответственно объем, энтропия, электрическая и магнитная поляризации). В дальнейшем интенсивные величины X_l и M_i будут называться *обобщенными силами*, а экстенсивные величины Y_l и m_i — *обобщенными координатами*.

Предположим, что в системе протекает обратимая реакция

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \ldots \qquad (5,2)$$

Сокращенно ее запишем следующим образом:

$$\sum_{i} \nu_i A_i = 0. \qquad (5,3)$$

Условимся брать стехиометрические коэффициенты для исходных веществ с отрицательным знаком, а коэффициенты для образующихся веществ — со знаком плюс. Тогда для изменений чисел молей веществ, участвующих в реакции, справедливо

$$\left.\begin{aligned} dm_1 &= -\nu_1 d\lambda, \\ dm_2 &= -\nu_2 d\lambda, \\ &\ldots\ldots \\ dm_1' &= \nu_1' d\lambda, \\ dm_2' &= \nu_2' d\lambda, \\ &\ldots\ldots \end{aligned}\right\}, \qquad (5,4)$$

где λ — химическая переменная. Тогда фундаментальное уравнение принимает вид

$$d\zeta = -\sum_i Y_i dX_i + d\lambda \sum_i \nu_i M_i. \tag{5,5}$$

Отсюда находим

$$\left(\frac{d\zeta}{d\lambda}\right)_{X_1, X_2, \ldots} = \sum_i \nu_i M_i. \tag{5,6}$$

Выразим полные потенциалы M_i через активности a_i. Тогда

$$\left(\frac{\partial\zeta}{\partial\lambda}\right)_{X_1, X_2, \ldots} = \sum_i \nu_i M_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln a_i, \tag{5,7}$$

где M_i^0 — стандартный полный потенциал, являющийся функцией обобщенных сил X_i.

Как известно,

$$RT \ln K \equiv -\sum_i \nu_i M_i^0, \tag{5,8}$$

где K — константа равновесия реакции.

Следовательно,

$$\left(\frac{d\zeta}{d\lambda}\right)_{X_1, X_2, \ldots} = -RT \ln K + RT \sum_i \nu_i \ln a_i. \tag{5,9}$$

Для состояния равновесия производная (5,9) должна быть равна нулю и, следовательно,

$$K = \frac{a_1^{'\nu_1'} \cdot a_2^{'\nu_2'} \ldots}{a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2} \ldots}. \tag{5,10}$$

Здесь в числителе стоят активности конечных веществ, а в знаменателе — активности исходных веществ. Выражение (5,9), взятое со знаком минус, равно максимальной работе химической реакции w, совершаемой при постоянстве интенсивных параметров X_1, X_2 ... и отнесенной к одному грамм-эквиваленту (к единице химической переменной), т. е.

$$-\left(\frac{d\zeta}{d\lambda}\right)_{X_1, X_2, \ldots} = w.$$

Пусть $\Delta\zeta$ — изменение свободной энергии при протекании реакции, отнесенное к единице химической переменной, т. е.

$$\Delta\zeta \equiv \left(\frac{d\zeta}{d\lambda}\right)_{X_1, X_2, \ldots}. \tag{5,11}$$

Тогда, согласно уравнению (5,9), при условии, что активности всех веществ равны единице, справедливо

$$\Delta\zeta^0 = \sum_i \nu_i M_i^0 = -RT \ln K, \tag{5,12}$$

где $\Delta\zeta^0$ — стандартная свободная энергия.

Если учесть, что, согласно уравнению (5,1),

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial X_l}\right)_{X_{k \neq l},\, m_1,\, m_2,\, \ldots} = -Y_l, \tag{5,13}$$

то из равенства (5,12) следует для всех случаев кроме того, когда $X_l = T$

$$\left(\frac{\partial \Delta \zeta^0}{\partial X_l}\right)_{X_{k \neq l},\, m_1,\, m_2,\, \ldots} = -RT\left(\frac{\partial \ln K}{\partial X_l}\right)_{X_{k \neq l},\, m_1,\, m_2,\, \ldots} = -\Delta Y_l^0, \tag{5,14}$$

где ΔY_i^0 — стандартное значение i-го экстенсивного параметра. Окончательно получаем

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial X_l}\right)_{X_{k \neq l},\, m_1,\, m_2,\, \ldots} = \frac{\Delta Y_i^0}{RT}, \tag{5,15}$$

где

$$X_l = -P,\ E,\ H.$$

Для конкретных случаев уравнение (5,15) принимает вид:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_{T,\, E,\, H} = -\frac{\Delta V^0}{RT}, \tag{5,16}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial E}\right)_{P,\, T,\, H} = \frac{\Delta \Pi^0}{RT}, \tag{5,17}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial H}\right)_{P,\, T,\, E} = \frac{\Delta M^0}{RT}. \tag{5,18}$$

Для температуры уравнение имеет несколько иной вид, так как в исходном уравнении (5,12) эта величина фигурирует в качестве множителя.

Согласно уравнениям (5,12) и (5,13),

$$\frac{\partial \Delta \zeta^0}{\partial T} = -R \ln K - RT \cdot \frac{\partial \ln K}{\partial T} = -\Delta \eta^0, \tag{5,19}$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{P,\, H,\, E} = \frac{\Delta \varkappa^0}{RT^2}. \tag{5,20}$$

Согласно выводу, константа равновесия химической реакции является функцией обобщенных сил X_l (давления, температуры, напряженности поля) и не зависит от обобщенных координат (объема, энтропии, поляризации).

Уравнения (5,15) — (5,18) описывают влияние обобщенных сил (кроме температуры) на химическое равновесие. Иначе говоря, они характеризуют смещение химического равновесия под воздействием обобщенных сил (кроме температуры). Из них

следует, что направление смещения химического равновесия под воздействием обобщенной силы X_i зависит от знака стандартного значения сопряженной обобщенной координаты ΔY_i.

Уравнение (5,20) характеризует влияние температуры на константу равновесия химической реакции. Направление смещения химического равновесия при изменении температуры зависит от знака теплового эффекта (стандартной энтальпии $\Delta\varkappa^0$). На основании уравнений (5,15) — (5,18) и (5,20) можно записать

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial X_i}\right)_{X_{k \neq i}} \gtrless 0, \quad \text{если} \quad \Delta Y_i^0 \gtrless 0, \tag{5,21}$$

где

$$X_i = -P,\ E,\ H \ \text{и}\ \Delta Y_i^0 = \Delta V^0,\ \Delta\Pi^0,\ \Delta M^0$$

и

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{P,\,E,\,H} \gtrless 0, \quad \text{если} \quad \Delta\varkappa^0 \gtrless 0. \tag{5,22}$$

Неравенства (5,21) и (5,22) являются математической формулировкой принципа смещения равновесия для химических реакций. Согласно выводу, уравнения (5,15) – (5,18), (5,20) и неравенства (5,21) и (5,22) справедливы как для гомогенных, так и для гетерогенных химических реакций любого типа. Кроме того, они являются совершенно строгими. Поэтому эти соотношения являются фундаментальными в химической термодинамике.

Первоначально обратимся к неравенству (5,22). Если $\Delta\varkappa^0 > 0$, то в этом случае система поглощает тепло, и реакция (5,2) при протекании слева направо является *эндотермической*. Если же $\Delta\varkappa^0 < 0$, то тепло выделяется, и прямая реакция является *экзотермической*.

Если прямая реакция является эндотермической ($\Delta\varkappa^0 > 0$), то при повышении температуры константа равновесия K должна возрастать, иначе говоря, химическое равновесие должно смещаться в направлении образования конечных веществ A_1', A_2', ... Если же прямая реакция экзотермична, то при повышении температуры химическое равновесие должно смещаться в сторону образования исходных веществ A_1, A_2, ..., а при понижении температуры химическое равновесие будет смещаться в обратном направлении.

Таким образом, можно сформулировать следующее общетермодинамическое правило: *при изменении температуры и постоянстве остальных обобщенных сил химическая реакция всегда смещается в таком направлении, при котором развиваемый реакцией тепловой эффект препятствует изменению температуры (принцип смещения подвижного равновесия Вант-Гоффа).*

Аналогичный смысл имеют неравенства (5,21). Согласно этим неравенствам, изменение обобщенной силы X_l (кроме $X_l=T$) при постоянстве остальных сил вызывает смещение химического равновесия всегда в таком направлении, при котором изменение сопряженной обобщенной координаты ΔY_l^0 препятствует изменению обобщенной силы.

Следует отметить, что, поскольку с объемом сопряжена сила $X=-P$, в правой части уравнения (5,16) стоит знак минус. Все же стандартные значения экстенсивных величин (ΔV^0, $\Delta\varkappa^0$, $\Delta\Pi^0$, ΔM^0) являются изменениями этих величин при протекании прямой реакции в стандартных условиях. Поэтому для давления неравенство имеет вид

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_{T,\,E,\,H} \gtrless 0, \text{ если } \Delta V^0 \lessgtr 0. \qquad (5,23)$$

Из него следует, что при повышении давления химическое равновесие смещается в направлении, при котором объем системы уменьшается, и наоборот.

Фазовое равновесие

Ради общности выводов предположим, что при фазовом переходе веществ их молекулярные веса изменяются. В этом случае для каждого компонента при переходе веществ из одной фазы в другую должно выполняться условие сохранения массы, но не будет выполняться условие постоянства числа молей. Рассмотрим переход i-го вещества между первой и второй фазами.

Согласно условию сохранения массы, справедливо

$$A_i^{(1)} dm_i^{(1)} + A_i^{(2)} dm_i^{(2)} = 0, \qquad (5,24)$$

где $A_i^{(1)}$ и $A_i^{(2)}$ — молекулярные веса i-го вещества в первой и второй фазах соответственно. Величины $m_i^{(1)}$ и $m_i^{(2)}$ являются истинными числами молей.

Согласно уравнению (5,1), для двухфазной системы справедливо

$$(d\zeta)_{X_1,\,X_2,\,\ldots} = \sum_i \mathrm{M}_i^{(1)} dm_i^{(1)} + \sum_i \mathrm{M}_i^{(2)} dm_i^{(2)}. \qquad (5,25)$$

Предположим, что при переходе через фазовую границу проходит реакция, в результате которой происходит изменение молекулярного веса

$$A_i^{(1)} = \nu_i A_i^{(2)}.$$

Тогда

$$dm_i^{(2)} = -\nu_i dm_i^{(1)},$$

и, согласно равенству (5,25), справедливо

$$(d\zeta)_{X_1,\ X_2,\ \ldots}=\sum_i \left(\mathrm{M}_i^{(1)}-\nu_i\mathrm{M}_i^{(2)}\right) dm_i^{(1)}=$$

$$=\sum_i \left[\left(\mathrm{M}_i^{0(1)}-\nu_i\mathrm{M}_i^{0(2)}\right)+RT\left(\ln a_i^{(1)}-\nu_i \ln a_i^{(2)}\right)\right] dm_i^{(1)}, \quad (5,26)$$

где $\mathrm{M}_i^{0(1)}$ и $\mathrm{M}_i^{0(2)}$ — стандартные полные потенциалы i-го вещества в 1-й и 2-й фазах.

Отсюда следует, что для состояния равновесия должны выполняться условия

$$\mathrm{M}_i^{(1)}=\nu_i\mathrm{M}_i^{(2)},\ \text{где}\ i=1,\ 2,\ \ldots \quad (5,27)$$

Введем величину K_i, определяемую по формуле

$$-RT\ln K_i\equiv\nu_i\mathrm{M}_i^{0(2)}-\mathrm{M}_i^{0(1)}. \quad (5,28)$$

Следовательно, уравнение (5,26) можно записать

$$(d\zeta)_{X_1,\ X_2,\ \ldots}=RT\sum_i\left(\ln K_i-\ln\frac{\left(a_i^{(2)}\right)^{\nu_i}}{a_i^{(1)}}\right)dm_i^{(1)}. \quad (5,29)$$

Для состояния равновесия должны выполняться условия

$$K_i=\frac{\left(a_i^{(2)}\right)^{\nu_i}}{a_i^{(1)}},\ \text{где}\ i=1,\ 2,\ \ldots \quad (5,30)$$

Как видно из тождества (5,28), изменение стандартной свободной энергии перехода i-го вещества из 1-й фазы во 2-ю равно

$$\Delta\zeta_i^0=-RT\ln K_i. \quad (5,31)$$

Отсюда находим

$$\frac{\partial\Delta\zeta_i^0}{\partial T}=-R\frac{\partial}{\partial T}(T\ln K_i)=-\Delta\eta_i^0, \quad (5,32)$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial\ln K_i}{\partial T}\right)_{P,\ E,\ H}=\frac{\Delta\varkappa_i^0}{RT^2}. \quad (5,33)$$

Для остальных обобщенных сил $(-P,\ E,\ H)$, согласно равенству (5,30), имеем

$$\left(\frac{\partial\ln K_i}{\partial X_j}\right)_{X_{k\neq j}}=\frac{\Delta Y_{ji}^0}{RT}, \quad (5,34)$$

где $\Delta Y_{ji}^0=\Delta V_i^0,\ \Delta\Pi_i^0,\ \Delta\mathrm{M}_i^0$ — стандартные парциальные молярные величины.

Согласно выводу, константа K является функцией только обобщенных сил X_i. Ее можно истолковывать как константу распределения i-го вещества между фазами.

Уравнения (5,33) и (5,34) позволяют сформулировать правила смещения равновесного распределения отдельных веществ между сосуществующими фазами под воздействием внешних сил:

$$\left(\frac{\partial \ln K_i}{\partial T}\right)_{P,\,E,\,H} \gtrless 0, \quad \text{если} \quad \Delta \varkappa_i^0 \gtrless 0, \tag{5,35}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_i}{\partial X_j}\right)_{X_{k \neq j}} \gtrless 0, \quad \text{если} \quad \Delta Y_{ji}^0 \gtrless 0, \tag{5,36}$$

где

$$X_j = -P,\ E,\ H \quad \text{и} \quad \Delta Y_{ji}^0 = \Delta V_i^0,\ \Delta \Pi_i^0,\ \Delta M_i^0.$$

Как видно из этих неравенств, направление смещения равновесного распределения данного компонента между сосуществующими фазами зависит от знака соответствующей стандартной парциальной величины. Неравенства (5,35) и (5,36) совершенно аналогичны неравенствам (5,21) и (5,22), выведенным для химических равновесий.

Так как при воздействии на гетерогенную систему происходит смещение равновесного распределения всех веществ, принимающих участие в фазовом процессе, то полезно иметь уравнения, описывающие смещение равновесного распределения всех веществ в целом. Суммарное смещение равновесного распределения всех веществ между сосуществующими фазами складывается из смещений распределений отдельных веществ. Процесс смещения фазового равновесия можно рассматривать как совокупность параллельных процессов перехода отдельных веществ из одной фазы в другую, согласно формулам (5,24) и дифференциальным уравнениям (5,33) и (5,34). Поскольку стандартные парциальные величины $\Delta \varkappa_i^0$ и ΔY_{ji}^0 для различных веществ, принимающих участие в фазовом процессе, могут иметь разные знаки, то смещение равновесного распределения некоторых веществ будет происходить в одном направлении (например, из 1-й фазы во 2-ю), а смещение распределения остальных веществ—в противоположном направлении (из 2-й фазы в 1-ю).

Согласно уравнениям (5,29) и (5,31), справедливо

$$\Delta \zeta^0 = \sum \Delta \zeta_i^0 = -RT \ln K, \tag{5,37}$$

где

$$K = K_1 \cdot K_2 \ \ldots \tag{5,38}$$

Здесь K—суммарная константа распределения веществ между сосуществующими фазами. Как видно, она равна произведению констант распределения всех веществ, содержащихся в обеих фазах, и зависит только от обобщенных сил.

Сравнение формул (5,12), (5,31) и (5,37) показывает, что связь между стандартной свободной энергией и константой равновесия химической реакции совершенно аналогична связи между стандартной свободной энергией и константой распределения веществ. Отсюда следует, что уравнения (5,15)—(5,18) и (5,20), а также неравенства (5,21) и (5,22) могут быть применены и к фазовому процессу, если величинам K, Δx^0 и ΔY_i^0 придать соответствующий смысл.

Полная аналогия между уравнениями вытекает из родственности рассматриваемых процессов. Как гомогенные и гетерогенные химические процессы, так и фазовые процессы суть процессы превращения и перехода веществ. Являясь родственными процессами, они подчиняются одним и тем же закономерностям. Смещение химических и фазовых равновесий происходит под действием одних и тех же обобщенных сил и при тех же условиях. Поэтому можно сформулировать принцип смещения равновесия, справедливый как для химических, так и для фазовых равновесий:

при изменении обобщенной силы X_i и постоянстве остальных обобщенных сил химическое и фазовое равновесия смещаются в том направлении, при котором сопряженная обобщенная координата Y_i испытывает приращение, противодействующее изменению обобщенной силы; иначе говоря, увеличение (уменьшение) обобщенной силы X_i вызывает смещение равновесия, сопровождаемое процессом — химической реакцией и фазовым переходом, в котором изменение сопряженной координаты Y_i является положительным (отрицательным).

При применении принципа смещения химических и фазовых равновесий необходимо иметь в виду следующее.

1. Принцип смещения равновесия был выведен с помощью уравнений, выражающих условия равновесия систем. Эти уравнения справедливы только для систем, находящихся в состоянии динамического (подвижного) равновесия. Поэтому принцип смещения равновесия применим к системам, находящимся в состоянии подвижного равновесия, и не применим к ложным („замороженным") равновесиям.

Если при истинном равновесии существует связь между силой и ее действием, то при ложном равновесии такой связи нет. Изменение истинного равновесия всегда можно осуществить обратимым путем. Смещение же ложного равновесия является необратимым процессом.

2. Принцип смещения равновесия позволяет предсказывать направление смещения равновесия при условии, что все обобщенные силы, за исключением воздействующей силы, закреплены. Если на систему одновременно воздействует несколько обобщенных сил, то принцип не дает возможности предсказать направление смещения равновесия системы.

Так, если одновременно изменяются давление и температура, то .

$$d\ln K = \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T dP.$$

Отсюда видно, что если давление и температура одновременно воздействуют на состояние равновесия в противоположных направлениях и если при этом воздействие давления преобладает над воздействием температуры, то при повышении температуры и соответствующем изменении давления равновесие будет смещаться в направлении, обеспечивающем протекание не эндотермического процесса, а экзотермического.

3. Знаки тепловых, объемных и других эффектов процессов при изменении условий протекания последних могут изменяться. Это необходимо учитывать при применении принципа смещения равновесия. Предсказанное направление смещения состояния равновесия для одних условий может быть недействительным для других условий.

§ 3. Принцип смещения равновесия гомогенных процессов, протекающих при участии вторичных сил

В предыдущем параграфе рассматривались процессы смещения равновесия под воздействием какой-либо обобщенной силы при постоянстве всех остальных обобщенных сил. В настоящем параграфе будут рассмотрены процессы смещения равновесия в гомогенных системах, когда допускается действие не только непосредственно воздействующей (первичной) силы, но и вторичных сил.

Вторичными называются силы, действие которых возбуждается непосредственно действующими (первичными) силами. Действия вторичных сил как бы индуцируются действиями первичных сил. Понятие вторичных сил будет подробнее рассмотрено ниже.

Фундаментальное уравнение для внутренней энергии можно записать в общем виде следующим образом:

$$d\varepsilon = \sum_i X_i dY_i, \qquad (5,39)$$

где $X_i = T,\ -P,\ E,\ H,\ M_1,\ M_2,\ \ldots$ — обобщенные силы; $Y_i = \eta,\ V,\ \Pi,\ M,\ m_1,\ m_2,\ \ldots$ — обобщенные координаты. Как видно, обобщенные силы являются интенсивными величинами, а обобщенные координаты — экстенсивными.

Так как правая часть равенства (5,39) является полным дифференциалом, то должны выполняться соотношения взаимности

$$\frac{\partial X_i}{\partial Y_k} = \frac{\partial X_k}{\partial Y_i}. \qquad (5,40)$$

Предполагаем, что рассматриваемая гомогенная система находится в состоянии, устойчивом относительно непрерывных изменений. Поэтому должны удовлетворяться необходимые условия устойчивости

$$\frac{\partial X_i}{\partial Y_i} \geqslant 0. \tag{5,41}$$

Подчеркнем, что величины X_1 и Y_1, X_2 и Y_2 и т. д. являются сопряженными.

Рассмотрим теперь два способа изменения параметра Y_i под воздействием силы X_i:

1) параметр Y_i изменяется под воздействием силы X_i при постоянстве второго экстенсивного параметра Y_k;

2) параметр Y_i изменяется под воздействием той же силы X_i, но при постоянстве второй силы X_k.

Поскольку n-компонентная гомогенная система имеет $n+1$ степеней свободы, то избранные способы изменения состояния не противоречат правилу фаз. Они различаются между собою тем, что в первом случае закреплен экстенсивный параметр (обобщенная координата) Y_k, а во втором случае — сопряженный интенсивный параметр (обобщенная сила) X_k.

В первом случае независимо изменяется сила X_i, а величины Y_i и X_k изменяются как функции воздействующей силы X_i. Здесь сила X_k выступает как вторичная сила, возбуждаемая первичной силой X_i. Во втором же случае как функции воздействующей силы X_i изменяются величины Y_i и Y_k. Таким образом, в первом случае состояние системы изменяется под воздействием первичной силы X_i и вторичной силы X_k, в то время как во втором случае состояние системы изменяется только под воздействием первичной силы X_i.

Изменения состояния по первому и второму способам будут характеризоваться производными соответственно $\left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_i}\right)_{Y_k}$ и $\left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_i}\right)_{X_k}$. Их величины являются мерой интенсивности смещения состояния равновесия гомогенной системы под воздействием силы X_i при различных условиях проведения процесса.

Согласно необходимому условию устойчивости (5,41), обе производные должны быть неотрицательными. Они становятся равными нулю на границе устойчивости относительно непрерывных изменений состояния. Во всех остальных случаях производные имеют различные значения, так как отвечают различным условиям протекания процесса изменения состояния. Выясним, какая из этих производных имеет большее значение.

Для этого составим следующую разность из обратных производных:

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_k} - \left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_i}\right)_{X_k}, \qquad (5,42)$$

и найдем ее знак. Вычитаемую производную можно записать в развернутом виде, имея в виду, что Y_k изменяется как функция Y_i:

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_i}\right)_{X_k} = \left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_k} + \left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_k}\right)_{Y_i} \left(\frac{\partial Y_k}{\partial Y_i}\right)_{X_k}. \qquad (5,43)$$

Согласно условию нахождения производной,

$$dX_k = \left(\frac{\partial X_k}{\partial Y_i}\right)_{Y_k} dY_i + \left(\frac{\partial X_k}{\partial Y_k}\right)_{Y_i} dY_k = 0.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial Y_k}{\partial Y_i}\right)_{X_k} = -\left(\frac{\partial X_k}{\partial Y_i}\right)_{Y_k} \left(\frac{\partial Y_k}{\partial X_k}\right)_{Y_i}. \qquad (5,44)$$

Подставим значение производной $\left(\frac{\partial Y_k}{\partial Y_i}\right)_{X_k}$ в формулу (5,43):

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_i}\right)_{X_k} = \left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_k} - \left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_k}\right)_{Y_i} \left(\frac{\partial X_k}{\partial Y_i}\right)_{Y_k} \left(\frac{\partial Y_k}{\partial X_k}\right)_{Y_i}.$$

Учтя условие взаимности (5,40), последнее выражение можно записать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_k} - \left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_i}\right)_{X_k} = \left(\frac{\partial X_i}{\partial Y_k}\right)^2_{Y_i} \left(\frac{\partial Y_k}{\partial X_k}\right)_{Y_i}. \qquad (5,45)$$

Согласно условию устойчивости (5,41) и последнему выражению, справедливо

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_i}\right)_{X_k} \geqslant \left(\frac{\partial Y_i}{\partial X_i}\right)_{Y_k} \geqslant 0, \qquad (5,46)$$

где знак равенства имеет место лишь на границе устойчивости.

Неравенства (5,46) являются следствием фундаментального уравнения (5,39) и критерия устойчивости (5,41). Поэтому они совершенно строгие и не могут иметь исключений. Их вывод был дан Эренфестом [11].

Неравенства (5,46) являются математической формулировкой принципа смещения равновесных гомогенных процессов, протекающих при участии вторичных сил.

Принцип можно сформулировать следующим образом: ***вторичная сила X_k, если действие ее допущено, противодействует первичной силе X_i, иначе говоря, внешнее воздействие, выводящее гомогенную систему из равновесия, стимулирует в ней процессы, стремящиеся ослабить результаты этого воздействия.***

Эта формулировка, обычно приводимая в литературе, является неточной, поскольку не содержит указаний относи-

тельно условий проведения процесса смещения равновесия. Ниже будет дана точная и притом более общая формулировка.

Принцип, выражаемый неравенствами (5,46), Эпштейн [15] назвал *сокращенным принципом Ле Шателье—Брауна,* поскольку он является лишь одним из двух самостоятельных и различных по своему содержанию положений, которые обычно объединяют и называют принципом Ле Шателье—Брауна. Второе положение (принцип смещения химического и фазового равновесий) было рассмотрено в предыдущем параграфе.

Недавно Русанов и Шульц [16] установили, что математический вывод сокращенного принципа Ле Шателье—Брауна впервые был дан Гиббсом [1] за восемь лет до появления работы Ле Шателье [9]. Насколько известно, никто до этого не указывал на эту заслугу Гиббса. По-видимому, это объясняется тем, что в работе Гиббса содержится лишь словесная формулировка полученного результата. Однако ее математический вывод легко проследить.

Рассмотрим вывод обсуждаемого принципа по методу Гиббса, который является более общим и позволяет сделать более широкие обобщения.

Введем функцию $\Phi(\eta, V, m_1, \ldots, m_n)$, определяемую следующим образом:

$$\Phi \equiv \varepsilon - T'\eta + P'V - \sum_{i=1}^{n} \mu_i' m_i, \qquad (5,47)$$

где экстенсивные величины $\varepsilon, \eta, V, m_1, \ldots, m_n$ относятся к любому состоянию гомогенной системы, а интенсивные параметры $T', P', \mu_1', \ldots, \mu_n'$ — к тому состоянию системы, устойчивость которого исследуется. Ранее было показано, что функция Φ, определенная таким образом, является работой, совершаемой при переходе из испытуемого состояния в другое. Согласно условиям устойчивости (3,11) и (3,27),

$$\Phi \geqslant 0, \qquad (5,48)$$

$$d^2\Phi = d^2\varepsilon > 0. \qquad (5,49)$$

Для $d\Phi$ из тождества (5,47) получаем следующее выражение:

$$d\Phi = d\varepsilon - T'd\eta + P'dV - \sum_{i=1}^{n} \mu_i' dm_i =$$

$$= (T - T')\,d\eta - (P - P')\,dV + \sum_{i=1}^{n} (\mu_i - \mu_i')\,dm_i. \qquad (5,50)$$

Предположим теперь, что величины T или η, μ_1 или m_1, μ_2 или $m_2, \ldots, \mu_{n-1}$ или m_{n-1}, а также V остаются постоянными и равными значениям таких же величин, обозначенных штрихами. Тогда из уравнения (5,50) получаем

$$d\Phi = (\mu_n - \mu_n')\,dm_n. \qquad (5,51)$$

Если сравниваемые состояния бесконечно близки друг к другу, то

$$\mu_n - \mu_n' = \left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)_a' dm_n$$

и интегрирование уравнения (5,51) дает

$$\Phi = \frac{1}{2}\left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)_a' (m_n - m_n')^2, \qquad (5,52)$$

где индекс a указывает на принятое условие закрепления параметров. Производная $\left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)_a'$ будет иметь различные значения в зависимости от того, какие из величин принимаются постоянными (T или η, μ_1 или m_1 и т. д.).

В зависимости от этого, согласно равенству (5,52), будет изменяться и величина Φ. Легко заметить, что функция Φ будет минимальной при любых постоянных значениях V и m_n и равенстве величин T, $\mu_1, \ldots, \mu_{n-1}$ соответственно величинам T', $\mu_1', \ldots, \mu_{n-1}'$. Действительно, при таком закреплении величин $d\Phi$, согласно уравнению (5,50), становится равным нулю. Следовательно, согласно выражению (5,49), функция Φ принимает минимальное значение. Как показывает формула (5,52), отсюда следует, что производная $\left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)_a'$ при данном способе закрепления параметров имеет наименьшую величину по сравнению с производными, отвечающими иным способам закрепления параметров.

Поэтому из выражения (5,52) вытекает формула

$$\left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)_a \geqslant \left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)_{T,\, V,\, \mu_1, \ldots, \mu_{n-1}} \geqslant 0, \qquad (5,53)$$

которая и выражает сокращенный принцип Ле Шателье—Брауна применительно к параметрам μ_n и m_n. Гиббс дал только словесную формулировку этого выражения [1, стр. 163—164]. Знак равенства в формуле (5,53) справедлив для границы устойчивости.

Неравенства, аналогичные (5,53), могут быть записаны для любой другой пары сопряженных параметров. Из сравнения этих неравенств с неравенствами (5,46) видно, что последние проигрывают первым в общности. Однако анализ неравенства Гиббса позволяет сделать вывод, что возможна еще более общая математическая запись принципа смещения равновесных гомогенных процессов, протекающих при участии вторичных сил.

В самом деле, из неравенства (5,53) вытекают неравенства

$$\left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)_{\eta, V, \mu_1, \ldots, \mu_{n-1}} \geqslant \left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)_{T, V, \mu_1, \ldots, \mu_{n-1}} \geqslant 0,$$

$$\left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)_{\eta, V, m_1, \mu_2, \ldots, \mu_{n-1}} \geqslant \left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)_{T, V, \mu_1, \ldots, \mu_{n-1}} \geqslant 0, \quad (5,54)$$

$$\left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)_{\eta, V, m_1, m_2, \mu_3, \ldots, \mu_{n-1}} \geqslant \left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)_{T, V, \mu_1, \ldots, \mu_{n-1}} \geqslant 0,$$

и т. д., но из неравенства (5,53) нельзя вывести никакого заключения о соотношениях величин производных, находящихся в левых частях неравенств (5,54). Для того чтобы получить эти соотношения, можно продолжить рассуждения Гиббса.*

Если приравнять величины μ_1 или m_1, μ_2 или m_2, ..., μ_{n-1} или m_{n-1}, а также V и η постоянным величинам, обозначенным штрихами, снова придем к выражению (5,52).

Как было сказано, величина производной $\left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)'_a$ будет зависеть от выбора величин, остающихся постоянными, и из выражений (5,50) и (5,52) следует, что при любых постоянных значениях m_n, V и η функция Φ имеет минимум, когда $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_{n-1}$ принимают значения $\mu_1', \mu_2', \ldots, \mu_{n-1}'$. Поэтому из всех производных $\left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)'_a$, в которых наряду с другими величинами принимаются постоянными V и η, наименьшее значение будет иметь производная

$$\left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)'_{\eta, V, \mu_1, \ldots, \mu_{n-1}}.$$

В частности, должно выполняться условие

$$\left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)'_{\eta, V, m_1, \mu_2, \ldots, \mu_{n-1}} \geqslant \left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)'_{\eta, V, \mu_1, \ldots, \mu_{n-1}},$$

которое в сочетании с системой неравенств (5,54) приводит к цепочке неравенств

$$\left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)'_{\eta, V, m_1, \mu_2, \ldots, \mu_{n-1}} \geqslant \left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)'_{\eta, V, \mu_1, \ldots, \mu_{n-1}} \geqslant$$

$$\geqslant \left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)'_{T, V, \mu_1, \ldots, \mu_{n-1}} \geqslant 0. \quad (5,55)$$

* В основу дальнейшего обсуждения смещения состояния равновесия гомогенных и гетерогенных систем, в которых протекают процессы с участием вторичных сил, положена работа Русанова и Шульца [16].

Продолжая рассуждения дальше и рассматривая производную $\left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)'_a$ при условии постоянства η, V, m_1, затем при постоянстве η, V, m_1, m_2 и т. д., получим следующую цепочку неравенств:

$$\left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)'_{\eta, V, m_1, \ldots, m_{n-1}} \geqslant \left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)'_{\eta, V, m_1, \ldots, m_{n-2}, \mu_{n-1}} \geqslant \ldots$$
$$\ldots \geqslant \left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)'_{\eta, V, \mu_1, \ldots, \mu_{n-1}} \geqslant \left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)'_{T, V, \mu_1, \ldots, \mu_{n-1}}. \qquad (5{,}56)$$

Аналогичным образом можно рассмотреть вместо μ_n и m_n любую пару сопряженных параметров X_i и Y_i ($X_i = T$, $-P$, μ_1, μ_2, ... и $Y_i = \eta$, V, m_1, m_2, ...). Если общее число параметров равно $2k$, то справедлива следующая цепочка неравенств:

$$\left(\frac{dX_i}{dY_i}\right)_{Y_1, \ldots, Y_{i-1}, Y_{i+1}, \ldots, Y_k} \geqslant \left(\frac{dX_i}{dY_i}\right)_{Y_1, \ldots, Y_{i-1}, Y_{i+1}, \ldots, Y_{k-1}, X_k} \geqslant$$
$$\geqslant \left(\frac{dX_i}{dY_i}\right)_{Y_1, \ldots, Y_{i-1}, Y_{i+1}, \ldots, X_{k-1}, X_k} \geqslant \ldots$$
$$\ldots \geqslant \left(\frac{dX_i}{dY_i}\right)_{Y_1, X_2, \ldots, X_{i-1}, X_{i+1}, \ldots, X_k} \geqslant 0. \qquad (5{,}57)$$

В качестве индексов при этих производных не могут участвовать более $(k-2)$ интенсивных параметров, так как при постоянстве $(k-1)$ интенсивных величин, согласно фундаментальному уравнению Гиббса (1,10), должна оставаться постоянной и k-я интенсивная величина. В этом случае производные не имеют смысла.

Цепочка неравенств для обратных производных запишется следующим образом:

$$\left(\frac{dY_i}{dX_i}\right)_{Y_1, X_2, \ldots, X_{i-1}, X_{i+1}, \ldots, X_k} \geqslant$$
$$\geqslant \left(\frac{dY_i}{dX_i}\right)_{Y_1, Y_2, X_3, \ldots, X_{i-1}, X_{i+1}, X_k} \geqslant \ldots$$
$$\ldots \geqslant \left(\frac{dY_i}{dX_i}\right)_{Y_1, \ldots, Y_{i-1}, Y_{i+1}, \ldots, Y_{k-1}, X_k} \geqslant$$
$$\geqslant \left(\frac{dY_i}{dX_i}\right)_{Y_1, \ldots, Y_{i-1}, Y_{i+1}, \ldots, Y_k} \geqslant 0. \qquad (5{,}58)$$

Неравенства (5,58) выражают в наиболее общей форме принцип смещения состояния равновесия гомогенных систем, в которых протекают процессы с участием вторичных сил. Они включают в себя неравенства типа (5,46). Как видно из неравенств (5,58), по мере замены условий постоянства обобщенных сил условиями постоянства соответствующих сопря-

женных координат значение производной $\frac{dY_i}{dX_i}$ уменьшается. Так как при этом возрастает число вторичных сил, действие которых допущено, то, следовательно, последние противодействуют влиянию первичной силы на состояние равновесия. Таким образом, вторичные силы препятствуют процессу смещения равновесия и тем значительнее, чем больше число вторичных сил, действие которых допущено. Так как все производные в цепочке неравенств (5,58) описывают моновариантные процессы смещения равновесия, то действующие вторичные силы являются функциями первичной силы X_i.

Принцип смещения равновесия гомогенных процессов, протекающих при участии вторичных сил, можно сформулировать следующим образом:

если X_i и Y_i—сопряженные обобщенные сила и координата, изменяющиеся при моновариантном процессе, то интенсивность воздействия силы X_i на параметр Y_i, выражаемая величиной производной $\left(\frac{dY_i}{dX_i}\right)_a$, всегда уменьшается при замене условия постоянства одной из обобщенных сил на условие постоянства сопряженной с этой силой обобщенной координаты; при моновариантном процессе смещения равновесия интенсивность воздействия первичной силы X_i на сопряженный параметр Y_i уменьшается по мере сокращения числа закрепленных других обобщенных сил среди (k—1) закрепленных параметров, где k—число независимых параметров.

Как видно из вывода, принцип смещения равновесия гомогенных процессов, протекающих при участии вторичных сил, является следствием необходимых критериев устойчивости гомогенных систем относительно непрерывных изменений состояния. Он также, как и принцип смещения химического и фазового равновесий, приложим только к состояниям истинного (подвижного) равновесия.

§ 4. Принцип смещения состояния равиовесия гетерогенных систем, в которых протекают процессы с участием вторичных сил

Выше было показано (гл. 3, § 4), что критерии устойчивости фаз относительно непрерывных изменений состояния можно распространить и на гетерогенные системы в целом. Неравенство (3,54) является необходимым критерием устойчивости гетерогенных систем относительно бесконечно малых изменений.

Поскольку принцип смещения равновесия с участием вторичных сил является прямым следствием критериев устойчивости и поскольку последние при известном видоизменении применимы к гетерогенным системам, то логично поставить

вопрос о распространении принципа на гетерогенные равновесия [16].

Рассмотрим гетерогенную систему, состоящую из r фаз. Если такая система в целом находится в устойчивом состоянии, то каждая из фаз, образующих систему, тоже находится в устойчивом состоянии. Для каждой из сосуществующих фаз, находящихся в устойчивом состоянии (которое по-прежнему будет обозначаться штрихом), можно составить функцию $\Phi^{(l)}$, определяемую выражением (5,47) и обладающую свойствами (5,48) и (5,49).

Если просуммировать выражение (5,47), написанное для любой из фаз, по всем фазам, то получим выражение для некоторой функции $\Phi^{(g)}$, которое формально имеет тот же вид, что и выражение (5,47):

$$\Phi^{(g)} \equiv \sum_{l=1}^{r} \Phi^{(l)} = \varepsilon^{(g)} - T'\eta^{(g)} + P'V^{(g)} - \sum_{i=1}^{n} \mu_i' m_i^{(g)}. \qquad (5,59)$$

Здесь $\varepsilon^{(g)}$, $\eta^{(g)}$ и $V^{(g)}$ являются соответственно энергией, энтропией и объемом всей гетерогенной системы в целом, а $m_i^{(g)}$ — масса i-го компонента во всех фазах в целом.

Согласно условиям устойчивости для гетерогенной системы, должны выполняться неравенства

$$\begin{aligned} \Phi^{(g)} &> 0, \\ d^2\varepsilon^{(g)} &> 0. \end{aligned} \qquad (5,60)$$

Эти неравенства выражают условие: если гетерогенная система находится в устойчивом состоянии относительно непрерывных изменений, то необходимо совершить работу над системой для перевода ее из данного состояния в любое примыкающее.

Если учесть, что T', P', μ_i' — значения параметров для вполне определенного состояния гетерогенной системы (включающего в себя вполне определенные состояния сосуществующих фаз), которое, по предположению, является устойчивым, то, согласно выражению (5,59), справедливо

$$d\Phi^{(g)} = (T - T')\,d\eta^{(g)} - (P - P')\,dV^{(g)} + \sum_{i=1}^{n} (\mu_i - \mu_i')\,dm_i^{(g)}. \qquad (5,61)$$

Величины без штрихов характеризуют примыкающее состояние гетерогенной системы, которое можно получить из исходного путем бесконечно малого изменения состояния каждой из фаз. Предполагается, что при изменении состояний фаз равновесие между фазами не нарушается и что, следовательно, величины T, P, μ_i, подобно величинам T', P', μ_i', имеют одно и то же значение для сосуществующих фаз.

Нетрудно заметить, что функция $\Phi^{(g)}$ обладает теми же свойствами по отношению к переменным $\eta^{(g)}$, $V^{(g)}$, $m_l^{(g)}$ гетерогенной системы, что и рассмотренная Гиббсом функция Φ, относящаяся к гомогенной системе. Так, из равенства (5,61) следует, что функция $\Phi^{(g)}$ при любых постоянных значениях $V^{(g)}$, $m_1^{(g)}$, $m_2^{(g)}$, ..., $m_s^{(g)}$ имеет минимум, если величины T, μ_{s+1}, ..., μ_n становятся равными таким же величинам, отмеченным штрихами. Поэтому вывод неравенств, выражающих принцип смещения гетерогенных систем с участием вторичных сил, можно произвести тем же путем, как и для случая гомогенных систем.

Здесь следует иметь в виду только одно существенное требование: *выбор величин, остающихся постоянными, нужно производить так, чтобы гетерогенная система была моновариантной.*

Если число фаз больше или равно числу компонентов гетерогенной системы ($r \geqslant n$), то, согласно правилу фаз, это становится невозможным. Поэтому принцип смещения фазового равновесия с участием вторичных сил будет иметь смысл только для систем, в которых число фаз меньше числа компонентов.

Обозначим число экстенсивных параметров, величины которых, по условию, закреплены, буквой i.

Ниже будет показано (гл. 6, § 4), что число степеней свободы f вычисляется по формулам:

$$f = n - r + 2 \quad \text{при} \quad i < r$$

и (5,62)

$$f = n - i + 2 \quad \text{при} \quad i \geqslant r.$$

Легко убедиться в том, что в случае $i < r$ условие a при производных ведет к уничтожению всех степеней свободы. Поэтому рассмотрение этих производных в данном случае не имеет смысла. Если же $i \geqslant r$, закрепление величин T или $\eta^{(g)}$, μ_1 или $m_1^{(g)}$, ..., μ_{n-1} или $m_{n-1}^{(g)}$, а также V всегда приводит к моновариантному состоянию системы. В этом случае, повторяя рассуждения предыдущего параграфа, придем к следующей цепочке неравенств:

$$\left(\frac{dY_i^{(g)}}{dX_i}\right)_{Y_1^{(g)}, \ldots, Y_{l-1}^{(g)}, Y_{l+1}^{(g)}, \ldots, Y_r^{(g)}, X_{r+1}, \ldots, X_k} \geqslant$$
$$\geqslant \left(\frac{dY_i^{(g)}}{dX_i}\right)_{Y_1^{(g)}, \ldots, Y_{l-1}^{(g)}, Y_{l+1}^{(g)}, \ldots, Y_{r+1}^{(g)}, X_{r+2}, \ldots, X_k} \geqslant \ldots \geqslant$$
$$\geqslant \left(\frac{dY_i^{(g)}}{dX_i}\right)_{Y_1^{(g)}, \ldots, Y_{i-1}^{(g)}, Y_{i+1}^{(g)}, \ldots, Y_{k-1}^{(g)}, X_k} \geqslant$$
$$\geqslant \left(\frac{dY_i^{(g)}}{dX_i}\right)_{Y_1^{(g)}, \ldots, Y_{l-1}^{(g)}, Y_{l+1}^{(g)}, \ldots, Y_k^{(g)}} \geqslant 0. \qquad (5,63)$$

Неравенства (5,63) выражают принцип смещения равновесных гетерогенных процессов, протекающих при участии вторичных сил. Эти неравенства отличаются от неравенств (5,58) тем, что фигурирующие в неравенствах (5,63) обобщенные координаты $Y_i^{(g)}$ имеют характер брутто-величин, относящихся ко всей гетерогенной системе в целом. Кроме того, цепочка неравенств (5,63) короче цепочки неравенств (5,58), что связано с ограничением $i \geqslant r$.

Таким образом, формулировка принципа смещения равновесных процессов с участием вторичных сил, данная в предшествующем параграфе для гомогенных систем, может быть с известным ограничением ($i \geqslant r$) распространена и на случай гетерогенных систем, когда обобщенные координаты имеют смысл брутто-величин.

ПРАВИЛО ФАЗ

§ 1. Вывод правила фаз

При исследовании свойств гетерогенных систем существенный интерес представляют следующие два вопроса:

а) Сколько переменных состояния гетерогенной системы можно изменять произвольно?

б) Сколько фаз может одновременно сосуществовать?

Как будет видно из последующего, оба вопроса тесно связаны между собою.

Чтобы ответить на сформулированные вопросы, обратимся к ранее выведенным условиям равновесия гетерогенных систем (2,13). Первоначально рассмотрим случай, когда в гетерогенной системе химические превращения отсутствуют.

Условием равновесного распределения n компонентов между фазами является равенство значений их химических потенциалов во всех сосуществующих фазах, в которых они присутствуют. Если i-й компонент находится во всех r фазах, то для него имеется $r—1$ уравнений

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \ldots = \mu_i^{(r)}. \qquad (2,13)$$

Эти уравнения можно рассматривать как независимые, если химический потенциал i-го компонента для каждой фазы имеет свой вид зависимости от переменных состояния (например, P, T, x_1, x_2, ..., x_{n-1}). Если бы химический потенциал i-го компонента для каких-то фаз имел один и тот же вид зависимости от переменных состояния, то условия равновесия этих фаз с другими фазами были бы одинаковыми и, следовательно, являлись бы выражением одной и той же зависимости. Условия же равновесия между фазами, имеющими один и тот же вид зависимости химических потенциалов от параметров состояния, были бы не уравнениями, а тождествами.

Поэтому в дальнейшем будем полагать, что в различных фазах вид зависимости химических потенциалов всех компонентов различен.

Тогда условия равенства химических потенциалов компонентов для сосуществующих фаз дают $(r-1)n$ независимых уравнений между $(n-1)r+2$ переменными состояния. Общее число переменных состояния складывается из $(n-1)r$ переменных состава и двух параметров — давления и температуры, имеющих, согласно условиям равновесия, одинаковые значения в сосуществующих фазах. Свойства фаз зависят не от масс компонентов, а от соотношения, в котором они смешаны, т. е. от концентраций (например, $x_1, x_2, \ldots, x_{n-1}$). Поэтому число параметров, характеризующих состав n-компонентной смеси, равно $n-1$. Так, например, для задания состава бинарной смеси достаточно знать концентрацию лишь одного компонента, а для задания состава тройной смеси — концентрации только двух компонентов. При задании чисел молей компонентов описывается не только состав фазы, но и ее масса. При задании же концентраций определяется лишь состав фазы. Масса фазы не является переменной состояния, что вытекает из возможности изменения массы фазы без изменения состояния. Она также не влияет на равновесие системы. Возможно изменять массы фаз без нарушения или смещения состояния равновесия.

Следовательно, в случае n-компонентной r-фазной системы может независимо изменяться

$$f=n-r+2 \tag{6,1}$$

переменных состояния. Иначе говоря, n-компонентная r-фазная система имеет $n-r+2$ степеней свободы.

В зависимости от числа степеней свободы (вариантности) принято различать системы нонвариантные, моновариантные, бивариантные и поливариантные.

Согласно равенству (6,1), максимальное число сосуществующих фаз наблюдается в нонвариантных системах и равно $n+2$. Так, в случае однокомпонентных систем максимальное число сосуществующих фаз равно трем, а в случае бинарных систем — четырем. В нонвариантных системах невозможны никакие изменения состояния системы без уменьшения числа фаз.

Если в системе протекают обратимые химические реакции, то появляются дополнительные условия равновесия

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \tag{2,18}$$

Число дополнительных условий равно числу независимых реакций, протекающих в гетерогенной системе.

Следует уточнить понятие числа независимых химических реакций, так как без правильного толкования этого понятия невозможно правильно применять правило фаз к гетерогенным системам, в которых протекают химические реакции.

Химические реакции называются независимо протекающи-

ми в том случае, если ни одно из их уравнений вида (2,18) не может быть выведено из остальных.

Совершенно очевидно, что при применении правила фаз к гетерогенным системам с химическими реакциями необходимо знать не общее число химических реакций, а число независимо протекающих химических реакций.

Предположим, что в гетерогенной системе протекают q химических реакций. Следовательно, имеется система q уравнений

$$\left.\begin{array}{l} \nu_1^{(1)}\mu_1+\nu_2^{(1)}\mu_2+\ldots+\nu_n^{(1)}\mu_n=0, \\ \nu_1^{(2)}\mu_1+\nu_2^{(2)}\mu_2+\ldots+\nu_n^{(2)}\mu_n=0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \nu_1^{(q)}\mu_1+\nu_2^{(q)}\mu_2+\ldots+\nu_n^{(q)}\mu_n=0, \end{array}\right\} \qquad (6,2)$$

выражающих условия обратимого протекания химических реакций. Здесь $\nu_j^{(i)}$ — стехиометрический коэффициент для j-го вещества в i-й реакции.

Поскольку химические потенциалы отличны от нуля, то нулевое решение этой системы линейных уравнений лишено физического смысла.

Но для того, чтобы система линейных однородных уравнений имела ненулевое решение, необходимо и достаточно, чтобы ранг матрицы этой системы был меньше числа неизвестных ($\mu_1, \ldots, \mu_n$), т. е. меньше числа веществ в гетерогенной системе.

Предположим, что ранг матрицы

$$\begin{pmatrix} \nu_1^{(1)}\nu_2^{(1)} & \ldots & \nu_n^{(1)} \\ \nu_1^{(2)}\nu_2^{(2)} & \ldots & \nu_n^{(2)} \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ \nu_1^{(q)}\nu_2^{(q)} & \ldots & \nu_n^{(q)} \end{pmatrix} \qquad (6,2а)$$

равен k. Тогда, согласно сделанному выводу, должно выполняться условие

$$k<n.$$

Необходимо различать два возможных случая:

$$\text{а) } k\leqslant q<n \quad \text{и} \quad \text{б) } q>n>k.$$

В первом случае число уравнений меньше числа веществ, а во втором случае — больше числа веществ. Если в первом случае все реакции могут быть независимыми, то во втором случае не менее $q-n+1$ химических реакций являются зависимыми. В первом же случае число зависимых реакций равно $q-k\geqslant 0$.

Таким образом, *число независимо протекающих химических реакций равно k, где k — ранг матрицы, составленной из стехиометрических коэффициентов в уравнениях (6,2)* [14].

Надо иметь в виду, что если одна и та же реакция протекает в нескольких сосуществующих фазах, то ее тем не менее следует рассматривать как одну независимую реакцию. Уравнение (2,18), выражающее условие равновесия этой реакции и написанное для всех фаз, в которых рассматриваемая реакция протекает, следует рассматривать как одно независимое уравнение, поскольку значения химических потенциалов во всех фазах одинаковы. Если уравнение (2,18) выполняется для одной фазы, то оно будет справедливо и для других сосуществующих фаз, в которых протекает реакция.

Отсюда следует, что при возникновении в системе каждой новой реакции появляется новое уравнение типа (2,18), устанавливающее связь между химическими потенциалами реагирующих компонентов. Каждое такое уравнение накладывает ограничение на изменения переменных состояния, сокращая число независимых переменных на единицу.

Поэтому если в системе, состоящей из n веществ и r фаз, протекает k независимых реакций, то независимо изменяется

$$f=(n-k)-r+2 \qquad (6,3)$$

переменных состояния.

Полученный результат по своему существу не противоречит правилу (6,1), которое было выведено в предположении, что в системе не протекают обратимые химические реакции. В предшествующем случае число компонентов было равно числу веществ. Возникновение химических реакций приводит к уменьшению числа компонентов. Если система состоит из n веществ и в ней протекает k независимых реакций, то число компонентов равно $n—k$. Поэтому формулы (6,1) и (6,3) говорят об одном и том же, если учесть, что в первом случае число компонентов равно n, а во втором — $(n—k)$.

Формулы (6,1) и (6,3) являются математическим выражением правила фаз:

число степеней свободы гетерогенной системы равно числу компонентов минус число фаз плюс два.

Правило фаз было выведено Гиббсом [1]. Оно является фундаментальным в теории гетерогенных систем.

Гиббс вывел правило фаз несколько иным путем. Этот вывод представляет существенный интерес для анализа физического смысла понятия фазы.

В основе вывода Гиббса лежит предположение, что каждой *фазе свойственно свое фундаментальное уравнение.* Как известно, любое фундаментальное уравнение дает исчерпывающую термодинамическую характеристику фазы. Если каждой фазе отвечает свое фундаментальное уравнение, то для полного описания термодинамического состояния r-фазной системы необходимо r фундаментальных уравнений, которые, по предположению, являются независимыми. Фундаментальное уравнение

данной фазы выражает специфичность функциональной связи между термодинамическими параметрами фазы. Из предположения о независимости фундаментальных уравнений фаз вытекает независимость уравнений вида (2,13), которая предполагалась при подсчете числа степеней свободы гетерогенной системы.

При выводе правила фаз Гиббс использовал фундаментальное уравнение

$$-VdP+\eta dT+m_1 d\mu_1+m_2 d\mu_2+\ldots+m_n d\mu_n=0, \quad (1,10)$$

которое отвечает выбору T, P, μ_1, μ_2, ..., μ_n в качестве переменных. Поскольку эти переменные имеют одинаковые значения во всех сосуществующих фазах, то любая n-компонентная гетерогенная система имеет $n+2$ указанных переменных. Если число фаз равно r, то имеется r независимых уравнений вида (1,10). Каждое из этих уравнений выражает в дифференциальной форме связь между интенсивными параметрами T, P, μ_1, μ_2, ..., μ_n и экстенсивными параметрами η, V, m_1, m_2, ..., m_n, которая специфична для каждой фазы.

Отсюда следует, что число независимых переменных, равное числу переменных $(n+2)$ минус число независимых уравнений (r), будет выражаться по формуле (6,1). Если же в системе протекает k независимых обратимых реакций, то существует k дополнительных уравнений вида (2,18), и тогда число степеней свободы будет выражаться по формуле (6,3).

Термодинамика не позволяет предсказать, какое число фаз различных типов (газообразных, жидких или твердых) может быть в гетерогенной системе.

Так как газы при невысоких давлениях обладают неограниченной смешиваемостью, то при указанных условиях возможна только одна газообразная фаза. Возможность расслоения газов при больших плотностях предвиделась еще Менделеевым [17]. В настоящее время существование гетерогенных систем с двумя газовыми фазами достоверно известно [18]. Что же касается числа жидких фаз, то, по-видимому, не известны случаи, когда число жидких фаз превосходило бы число компонентов.

§ 2. О понятии фазы

В литературе понятие фазы переменного состава часто отождествляется с понятием раствора. Растворы нередко определяют как фазы переменного состава [19, стр. 12]. Принято считать, что понятие фазы «обнимает ... класс однородных тел переменного состава, или растворов» [20, стр. 11].

Между тем понятия фазы переменного состава и раствора являются родственными, но не тождественными. Как будет показано ниже, отождествление понятий фазы переменного соста-

ва и раствора стало возможным благодаря использованию неточного определения фаз — обычно фазы определяют как однородные части гетерогенных систем, разобщенные поверхностями раздела. Такое определение фазы является недостаточным. Основанное лишь на внешнем признаке сосуществующих фаз, оно не позволяет дать ответ на вопрос, принадлежат ли данные телесные комплексы гетерогенной системы одной и той же фазе или различным фазам. Конечно, наличие границы раздела между сосуществующими фазами является обязательным внешним признаком фаз. Однако понятие фазы необходимо формулировать на основе ее «внутреннего» признака.

Следует подчеркнуть, что *понятие фазы не является условным*. Его содержание должно выводиться из сущности гетерогенных равновесий.

Как известно, понятие фазы было введено Гиббсом [1] в связи с выводом правила фаз. Последнее же выражает количественный термодинамический закон.

Чтобы правильно применять правило фаз, необходимо уметь определять число сосуществующих фаз. Но последнее невозможно, если понятие фазы неправильно истолковывается. Впоследствии будет показано, что неправильное толкование понятия фазы содействовало возникновению некоторых ошибочных положений в физико-химическом анализе.

Как известно, правило фаз всегда подтверждается опытом, что указывает на правильность физических предпосылок, лежащих в основе его вывода. Правильное изложение понятия фазы может быть дано только с учетом этих физических предпосылок. Это обстоятельство подчеркнул Ван-дер-Ваальс. Излагая содержание понятий модификации и фазы, он писал: «Подобное определение этих понятий не произвольно, мы вынуждены были прийти к нему, имея в виду вывод правила фаз» [2, стр. 181].

Как уже упомиңалось, в основу вывода правила фаз Гиббс положил предположение, что каждой фазе отвечает свое уравнение вида (1,10) и что, следовательно, существует столько независимых уравнений этого вида, сколько имеется фаз в гетерогенной системе. Только при таком предположении можно показать, что число степеней свободы n-компонентной r-фазной системы равно $(n-r+2)$. Отсюда следует, что для того чтобы установить объективное содержание понятия фазы, надо вскрыть физический смысл этого предположения.

Физический смысл указанного предположения следующий: а) каждая фаза обладает своим видом зависимости термодинамических свойств от параметров состояния, иначе говоря, своей «закономерностью построения» [2, стр. 161], чем отличается от других фаз; б) фаза гомогенна и в) фаза имеет макроскопические размеры.

Пункты б) и в) вытекают из того обстоятельства, что урав-

нение (1,10) справедливо при условиях: фаза находится в равновесии внутри себя, внешнее поле отсутствует или постоянно, можно пренебречь поверхностными явлениями.

Из вышеизложенного следует, что каждая фаза отличается от других фаз видом зависимости термодинамических свойств от параметров состояния, а следовательно, и самими термодинамическими свойствами. В этом заключается основная суть понятия фазы, находящая свое отражение в уравнении вида (1,10). Поверхность раздела между фазами является лишь внешним признаком фазы.

Уравнение, которое выражает свойственную данной фазе зависимость термодинамических свойств от параметров состояния, Ван-дер-Ваальс назвал *уравнением фазы.* Таким образом, *уравнением фазы называется такое уравнение, которое выражает зависимость термодинамических свойств индивидуального вещества (или раствора), образующего гомогенную часть гетерогенной системы, от параметров состояния.*

В качестве уравнения фазы может служить не только уравнение (1,10), но и любое другое фундаментальное уравнение. Это объясняется тем, что если известно одно фундаментальное уравнение, то в силу эквивалентности фундаментальных уравнений известны и другие.

Уравнение фазы единственно, но существуют различные формы его записи.

На основании изложенного можно сделать вывод, что если термодинамические свойства данных телесных комплексов гетерогенной системы одинаково зависят от параметров состояния или, иначе говоря, если их термодинамические свойства как функции параметров состояния подчиняются одним и тем же фундаментальным уравнениям (т. е. одному и тому же уравнению фазы), то данные телесные комплексы принадлежат одной и той же фазе. В противном случае телесные комплексы будут принадлежать различным фазам. При этом *под телесными комплексами подразумеваются макроскопические гомогенные части, образованные индивидуальными веществами или растворами и отделенные друг от друга поверхностями раздела.* Нередко фазы бывают раздроблены на отдельные части и поэтому представляют собою совокупность телесных комплексов.

Следовательно, фазу можно определить как совокупность телесных комплексов, термодинамические свойства которых одинаково зависят от параметров состояния или, иначе говоря, описываются одним и тем же уравнением фазы. Это определение фазы, содержащееся в скрытой форме в работе Гиббса [1], было сформулировано Ван-дер-Ваальсом [2, стр. 44 и 160].

Понятие уравнения фазы может быть несколько расширено путем введения понятий частного и общего уравнений фазы [21,

22]. Смысл этих понятий легко проследить на фундаментальном уравнении (1,10).

Если уравнение (1,10) рассматривать при условиях сосуществования данной фазы с другими (2,13), как это делается при выводе правила фаз, то оно будет частным уравнением данной фазы. Если же на уравнение (1,10) не накладывать усло-

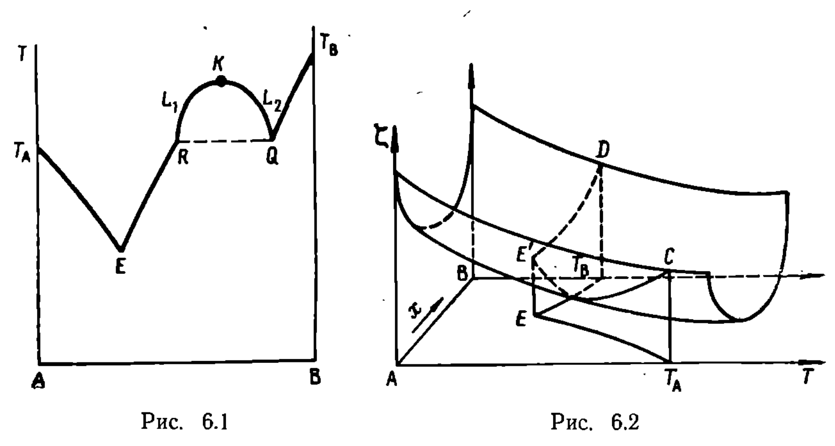


Рис. 6.1

Рис. 6.2

вия сосуществования фаз (2,13), то оно будет описывать зависимость термодинамических свойств фазы в стабильной и метастабильной областях, а также и на границе между ними. Это — общее уравнение фазы, позволяющее дать определение фазы

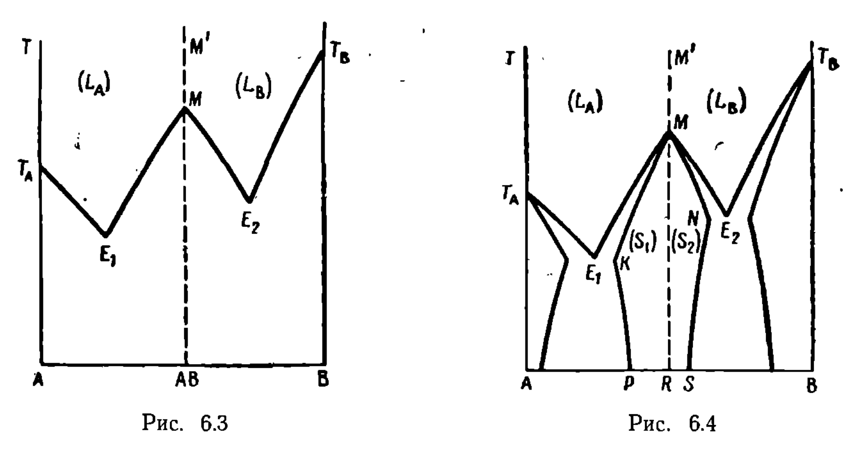


Рис. 6.3

Рис. 6.4

для условий, отличных от условий сосуществования фазы с другими фазами.

Для иллюстрации понятий частного и общего уравнений фазы обратимся к диаграммам состояний, изображенным на рис. 6.1, 6.2, 6.3 и 6.4.

На рис. 6.1 изображена диаграмма плавкости для двойной системы, компоненты которой обладают ограниченной растворимостью в жидком состоянии и не образуют твердых растворов. Кривые T_AE и $ERQT_B$ изображают зависимость температуры начала кристаллизации твердых фаз А и В из одной и той же жидкой фазы.

Пусть уравнениями указанных кривых являются

$$T=f_A(x), \tag{6,4}$$

$$T=f\ (x), \tag{6,5}$$

где x — молярная доля компонента В.

Кривые RK и QK отвечают двум сосуществующим жидким фазам L_1 и L_2. Запишем уравнения этих кривых следующим образом:

$$T=f_{L_1}(x), \tag{6,6}$$

$$T=f_{L_2}(x). \tag{6,7}$$

При постоянстве давления в качестве общего уравнения жидкой фазы может служить, в частности, соотношение

$$\zeta=\varphi(T, x). \tag{6,8}$$

Оно устанавливает связь между термодинамическими свойствами и параметрами состояния жидкой фазы. Общее уравнение жидкой фазы (6,8) отвечает как области стабильных состояний, расположенной выше линии T_AERKQT_B, так и области метастабильных состояний, расположенной ниже указанной линии.

Совместное рассмотрение общего уравнения жидкой фазы (6,8) с уравнениями (6,4)—(6,7) дает частные уравнения жидкой фазы. Так, совместное рассмотрение уравнений (6,8) и (6,4) дает частное уравнение жидкой фазы, сосуществующей с твердой фазой А.

Частные уравнения жидкой фазы являются уравнениями пространственных ζ-кривых, принадлежащих одной и той же ζ-поверхности, уравнением которой является общее уравнение жидкой фазы (6,8) (см. рис. 6.2).

Из изложенного следует, что *общие уравнения фаз отвечают областям диаграмм, изображающим все возможные состояния фаз. Частные же уравнения фаз отвечают кривым, изображающим лишь состояния сосуществующих фаз.*

На рис. 6.3 изображена диаграмма плавкости для двойной системы, в расплаве которой образуется недиссоциирующее определенное соединение АВ. Предполагается, что компоненты А и В и соединение АВ не образуют твердых растворов. Кривые E_1M и E_2M отвечают процессам кристаллизации соединения АВ из расплавов, имеющих качественно различные химические составы (А+АВ и В+АВ). Поэтому им должны отвечать различные частные уравнения жидких фаз, вытекающие из различ-

ных общих уравнений фаз. Следовательно, в данном случае имеется не одна, как это принято считать, а две жидкие фазы — L_A состава A+AB и L_B состава B+AB, стабильным состояниям которых отвечают на диаграмме две области — (L_A) и (L_B), разграниченные линией MM'.

Частные уравнения жидкой фазы, отвечающие кривым ликвидуса $T_A E_1$ и $E_1 M$, вытекают из общего уравнения фазы L_A, а частные уравнения жидкой фазы, отвечающие кривым ликвидуса ME_2 и $E_2 T_B$, вытекают из общего уравнения жидкой фазы L_B.

Жидкие фазы L_A и L_B не способны сосуществовать между собою, но способны раздельно сосуществовать с одной и той же твердой фазой AB. Переход от фазы L_A к фазе L_B и обратно является не фазовым процессом, проходящим на поверхности раздела, а химическим процессом, протекающим в гомогенной среде и приводящим к прерывному изменению химического состава.

На рис. 6.4 изображена диаграмма плавкости системы, имеющей твердые фазы переменного состава.

Области $PKMR$ и $RMNS$ отвечают двум различным твердым фазам, имеющим качественно различные химические составы A+AB и B+AB. Поэтому указанным областям отвечают различные общие уравнения, а кривым солидуса KM и MN отвечают различные частные уравнения фазы.

На основании изложенного можно дать определения понятий общего и частного уравнений фазы.

Общим уравнением фазы называется уравнение, выражающее связь между термодинамическими свойствами и параметрами состояния фазы для всей области устойчивых состояний.

Общее уравнение фазы охватывает как стабильные, так и метастабильные состояния. В качестве общего уравнения фазы в дифференциальной форме может быть взято любое фундаментальное уравнение: (1,1), (1,3)—(1,5) и (1,10), а в качестве общего уравнения фазы в интегральной форме — любое из соотношений (1,6)—(1,9), устанавливающих связь между характеристическими функциями и соответствующими параметрами состояния в конечном виде.

Частным уравнением фазы называется уравнение, выражающее связь между термодинамическими свойствами и параметрами состояния фазы при условиях ее сосуществования с другой фазой.

Частные уравнения данной фазы вытекают из ее общего уравнения, если последнее рассматривать совместно с условиями сосуществования исследуемой фазы с другими фазами. В этом смысле частные уравнения фазы не являются независимыми. Они независимы в том смысле, что отвечают различным условиям сосуществования данной фазы с другими фазами. «Уравнения фаз, — пишет Ван-дер-Ваальс [2, стр. 184], имея в

виду уравнения, которые выше были названы частными, — являются независимыми в том смысле, что они в общем дают различные значения величин μ_i для определенных значений P, T и x_i, но они не должны быть независимыми в смысле несуществования определенных соотношений между константами и видами уравнений».

Так, уравнения кривых RK и QK (см. рис. 6.1) вытекают из одного и того же общего уравнения жидкой фазы. В этом отношении они родственны. Однако, являясь частными уравнениями двух сосуществующих жидких фаз L_1 и L_2, они различны, так как данным значениям μ_A, μ_B, T и P отвечают разные значения молярной доли x в сосуществующих фазах.

Общее уравнение фазы единственно. Частных уравнений фазы может быть несколько, если рассматриваемая фаза способна при разных условиях сосуществовать с несколькими фазами.

Сосуществующие фазы имеют непременно различные частные уравнения, которые могут вытекать как из одного и того же общего уравнения фазы, так и из различных общих уравнений фаз. Так, кривым RK и QK (см. рис. 6.1), изображающим состояния двух сосуществующих жидких фаз, отвечают частные уравнения, вытекающие из одного и того же общего уравнения. Кривым E_1M и KM (см. рис. 6.4), изображающим состояния сосуществующих жидкой и твердой фаз, отвечают частные уравнения, вытекающие из различных общих уравнений жидкой и твердой фаз. Кривые E_1M и E_2M (см. рис. 6.3), изображающие равновесие жидких фаз с одной и той же твердой фазой AB, описываются частными уравнениями, вытекающими из различных общих уравнений жидких фаз, так как последние имеют качественно различные химические составы A+AB и B+AB.

Таким образом, подчинение различным частным уравнениям фаз является основным (и притом внутренним) признаком того, что данные телесные комплексы принадлежат различным сосуществующим фазам. Значение частных уравнений фаз состоит в том, что они позволяют строго решить вопрос о принадлежности телесных комплексов и, следовательно, вопрос о числе сосуществующих фаз. *Понятие частного уравнения фазы лежит в основе вывода правила фаз.*

При рассмотрении гетерогенных систем можно говорить о числе сосуществующих фаз и об общем числе фаз для всей области существования гетерогенной системы. Если вопрос о числе сосуществующих фаз решается на основе частных уравнений, то вопрос об общем числе фаз решается на основе общих уравнений фаз. Фазы, не сосуществующие между собой и имеющие различные общие уравнения, должны рассматриваться как различные фазы. Действительно, если такие фазы при каких-то других условиях способны сосуществовать между собою, то они будут иметь при этом различные частные уравнения. Если же

такие фазы ни при каких условиях не могут сосуществовать между собою, но могут порознь сосуществовать с одной и той же новой фазой, то они будут иметь также различные частные уравнения (разумеется, иные, чем в первом случае).

Таким образом, фазы, имеющие различные общие уравнения при сосуществовании между собою или с какой-то общей фазой, проявляют себя в фазовых процессах как различные фазы.

Очевидно, что фазы, составы которых качественно различны, имеют различные общие уравнения и являются различными фазами. Это справедливо как для сосуществующих фаз, так и для несосуществующих фаз. Сказанное следует из того общеизвестного положения, что качественно различным химическим составам отвечают различные зависимости физических и, в частности, термодинамических свойств от параметров состояния. Примером этого могут служить жидкие фазы L_A и L_B (см. рис. 6.3), которые имеют качественно различные химические составы A+AB и B+AB и, следовательно, различные общие уравнения.

При чисто количественных изменениях состава природа фазы не изменяется. Качественные же изменения состава фазы, происходящие в результате образования недиссоциирующих соединений, приводят к образованию новых фаз.

Таким образом, *в гетерогенной системе новые фазы могут появляться не только в результате фазовых процессов, но и в результате химических реакций образования недиссоциирующих соединений.*

Как известно, под растворами обычно понимают гомогенные молекулярные или атомные смеси нескольких веществ. Принято считать, что при образовании в растворе недиссоциирующих соединений имеют дело не с несколькими, а с одним раствором, поскольку гомогенность последнего при этом не нарушается.

Раствор, в котором не возникают недиссоциирующие соединения, может образовать лишь одну фазу, поскольку в этом случае связь между его термодинамическими свойствами и параметрами состояния для всей концентрационной области существования может быть охвачена одним уравнением. Раствор же, в котором возникают недиссоциирующие соединения, может образовать в зависимости от числа недиссоциирующих соединений несколько фаз, имеющих качественно различные составы и, следовательно, различные общие уравнения. Так, раствор A+B образуют две жидкие фазы L_A и L_B (см. рис. 6.3 и 6.4).

Между тем в литературе по физико-химическому анализу принято считать как само собой разумеющееся, что растворы, в которых возникают недиссоциирующие соединения, образуют только одну фазу.

Это ошибочное представление основывается на том факте, что при образовании в растворе недиссоциирующего соединения

гомогенность раствора обычно не нарушается. При этом забывают, что новые фазы могут образоваться из старых не только путем фазовых процессов, протекающих на границе раздела, но и путем химических процессов, протекающих внутри старых фаз. Появление поверхности раздела характерно для процесса образования новой фазы, способной сосуществовать со старой.

Ошибочное представление о том, что раствор образует всегда одну фазу, является следствием смешения понятий фазы и раствора. Неправильное определение раствора как фаз переменного состава и нестрогое определение понятия фазы, учитывающее лишь внешний признак сосуществующих фаз — поверхность раздела, неизбежно приводят к этому ошибочному представлению.

На основании всего изложенного возможно окончательно сформулировать понятия фазы гетерогенной системы. Поскольку существуют два вида состояний фаз — состояния фаз при любых условиях, удовлетворяющих критериям устойчивости, и состояния фаз при условиях сосуществования с другими фазами, то целесообразно дать следующие определения фазы [21, 22]:

а) *фазой при всех возможных условиях существования называется индивидуальное вещество (или раствор), термодинамические свойства которого описываются одним общим уравнением;*

б) *фазой при условии ее сосуществования с одной или несколькими фазами называется гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела и состоящая из индивидуального вещества (или раствора), термодинамические свойства которого описываются одним частным уравнением.*

Поскольку сосуществующие фазы нередко состоят из ряда телесных комплексов, то полезным является следующее определение фазы, данное в сущности Ван-дер-Ваальсом [2, стр. 161]:

фазой, сосуществующей с другими фазами, называется совокупность телесных комплексов, термодинамические свойства которых описываются одним и тем же частным уравнением.

Выше было показано, что жидкие и твердые растворы одного и того же происхождения могут выступать в качестве различных фаз, если в них образуются недиссоциирующие соединения. Этот вывод логически вытекает из правильного понятия фазы.

На основе этого понятия легко решается вопрос о числе фаз гетерогенных систем, содержащих кристаллические модификации. Если термодинамические свойства кристаллических модификаций описываются одним и тем же уравнением, то они проявляют себя в фазовом равновесии как одна фаза, несмотря на то, что различаются в отношении других физических свойств. Если же модификации имеют различные термодинамические

свойства, то они образуют различные фазы. Таким образом, понятие фазы шире понятия модификации. Сказанное подтверждается на примере оптических антиподов.

В зависимости от природы оптической активности оптические антиподы могут образовывать одну или две фазы. Как известно, некоторые вещества обладают оптической активностью только в кристаллическом состоянии и теряют ее при расплавлении или растворении. В данном случае оптическая активность обусловлена определенным расположением частиц в кристаллической решетке и не связана с внутренней структурой частиц. Такого рода оптические антиподы составляют одну фазу, хотя и образуют различные модификации. Это обусловлено тем, что они обладают одинаковыми термодинамическими свойствами (имеют одно и то же уравнение фазы). Поэтому в случае оптической активности, связанной с кристаллической структурой, оптические антиподы надо рассматривать как одну фазу.

Другой тип оптической активности обусловлен особой структурой молекул — особым расположением атомов в молекулах — и, следовательно, имеет химическое происхождение. В этом случае оптическая активность сохраняется в жидком, растворенном и парообразном состояниях. Такие антиподы обладают различными термодинамическими свойствами и поэтому в фазовых процессах проявляют себя как две фазы. Сделанные выводы находятся в полном согласии с экспериментом.

В заключение подчеркнем, что *индивидуальность фаз, проявляющаяся в гетерогенных процессах, связана в конечном итоге с различием в их химической природе.*

§ 3. Приложение правила фаз к системам, подчиненным определенным условиям

Правило фаз, выражаемое формулами (6,1) и (6,3), было выведено в предположении, что на изменения параметров состояния гетерогенной системы не наложено никаких ограничений, кроме тех, которые вытекают из условий сосуществования фаз (2,13) и обратимого протекания химических реакций (2,18).

Согласно правилу фаз, появление каждого нового компонента приводит к увеличению числа степеней свободы системы на единицу, а образование новой фазы — к уменьшению на единицу.

Очевидно, что появление дополнительных связей (уравнений) между термодинамическими параметрами может привести к уменьшению вариантности гетерогенной системы и, следовательно, может существенно сказаться на протекании тех или иных фазовых процессов. Без учета этого невозможно правильно применять правило фаз.

Целью настоящего параграфа и является обсуждение этого важного вопроса.

Дополнительные связи между термодинамическими параметрами системы могут являться следствием природы явлений, протекающих в гетерогенной системе, или условий существования системы, или и того, и другого вместе.

Как известно, различают экстенсивные и интенсивные величины. Среди экстенсивных величин целесообразно различать две группы величин. Одну группу составляют экстенсивные величины, относящиеся к отдельным фазам (термодинамические потенциалы, объем, энтропия и масса фазы, числа молей компонентов в фазе и т. д.), а другую группу — экстенсивные величины, относящиеся к гетерогенной системе в целом (термодинамические потенциалы, объем, энтропия и масса гетерогенной системы, общие числа молей компонентов в гетерогенной системе и т. д.).

Интенсивные величины по своему характеру могут быть разделены также на две группы: интенсивные величины, имеющие в случае равновесия одинаковые значения во всех фазах (давление, температура, химические и полные потенциалы и т. д.), и интенсивные величины, имеющие, вообще говоря, различные значения в сосуществующих фазах (удельные и молярные значения термодинамических потенциалов, энтропии, объема, молярные доли и т. д.). Все они не зависят от масс, являются однородными функциями чисел молей с показателем однородности, равным нулю.

Особое место среди интенсивных величин занимают бруттомолярные доли, характеризующие состав гетерогенного комплекса.

Интенсивные величины не зависят от массы фазы и имеют одно и то же значение для всех частей фазы, если внешнее поле отсутствует или постоянно. Они непосредственно связаны с состоянием фазы и поэтому могут быть использованы для характеристики последнего. В этом смысле интенсивные величины являются параметрами состояния.

В отличие от интенсивных величин, экстенсивные величины, вообще говоря, не являются параметрами состояния, поскольку возможны их изменения при неизменности состояния равновесия фаз. Однако необходимо подчеркнуть, что последнее положение не является абсолютным и что возможны такие случаи, когда экстенсивные величины не могут быть изменены без изменения состояния фаз. В этих особых случаях, как будет показано ниже, экстенсивные величины выступают как параметры состояния. Это обстоятельство надо непременно иметь в виду при обсуждении вопроса о том, как наложенные на термодинамические параметры связи сказываются на вариантности гетерогенной системы.

Согласно изложенному, следует различать два типа уравнений связи — уравнения связи для интенсивных и уравнения связи для экстенсивных величин.

Уравнения связи между интенсивными величинами

В этом случае уравнения связи выражают ограничения, которые наложены непосредственно на изменения параметров состояния. Они могут являться следствием либо особых свойств гетерогенной системы, либо условий протекания фазовых процессов.

В качестве примера можно обратиться к критическим фазам и азеотропам.

Ранее было показано, что состояния критической фазы должны удовлетворять двум особым уравнениям (4,2). Поскольку химические потенциалы являются функциями состояния, то эти уравнения накладывают два ограничения на изменения параметров состояния критической фазы. Поэтому вариантность гетерогенной системы, содержащей критическую фазу, на две единицы меньше вариантности обычной гетерогенной системы, содержащей то же число компонентов и фаз. Так как не все фазы способны образовывать критическую фазу, то это явление может наблюдаться не во всех системах.

Известно, что некоторые растворы способны образовывать нераздельно кипящие смеси (азеотропы). Такие двухфазные системы имеют раствор и пар одинакового состава. Опыт показывает, что азеотропы моновариантны и в этом отношении подобны однокомпонентным двухфазным системам. Это объясняется тем, что состав фаз азеотропной системы подчинен $n-1$ уравнениям связи вида

$$x_i^{(1)} = x_i^{(2)}, \tag{6,9}$$

где $i=1, 2, \ldots, n-1$. Поэтому вариантность n-компонентной азеотропной системы должна быть на $n-1$ степеней свободы меньше вариантности обычной n-компонентной двухфазной системы.

Подобно предшествующему случаю, уравнения связи (6,9) являются следствием особенностей рассматриваемой системы и выполняются не для всех n-компонентных двухфазных систем.

Выше были рассмотрены примеры уравнений связи между интенсивными параметрами, которые вытекают из особенностей явлений, происходящих в гетерогенной системе. Но могут быть уравнения связи, ограничивающие изменения интенсивных параметров и являющиеся следствием внешних условий существования гетерогенных систем. Существование таких уравнений связи также приводит к уменьшению вариантности гетерогенной системы на число, равное числу уравнений. В частности, закрепление одного или нескольких интенсивных параметров (температуры, давления, химических или полных потенциалов и т. д.) приводит к уменьшению числа степеней свободы системы на число закрепленных величин.

Таким образом, независимо от происхождения уравнений связи между интенсивными параметрами правило фаз (6,1) и (6,3) можно записать в более общем виде:

$$f=n-r+2-\alpha \qquad (6,10)$$

и

$$f=(n-k)-r+2-\alpha, \qquad (6,11)$$

где α — число независимых уравнений связи между интенсивными величинами (параметрами состояния).

Согласно формулам (6,10) и (6,11), максимальное число сосуществующих фаз равно

$$r_{max}=n+2-\alpha, \qquad (6,12)$$

$$r_{max}=(n-k)+2-\alpha. \qquad (6,13)$$

Как видно, *связи между параметрами состояния, вообще говоря, уменьшают максимальное число сосуществующих фаз.*

Однако надо иметь в виду, что возможны, правда редкие, исключения из этого правила. О характере этих исключений можно судить на примере нонвариантных систем.

Если система состоит из $n+2$ фаз, то состояние такой системы строго определенно и характеризуется определенными значениями параметров состояния. В частности, нонвариантное равновесие имеет место при строго определенной температуре.

Рассмотрим n-компонентную n-фазную систему при постоянной температуре. В такой системе возможно независимое изменение только одного параметра состояния (например, давления). Изменяя соответствующим образом этот параметр, можно вызвать образование новой фазы и перейти к $(n+1)$-фазному равновесию. Если заданная температура не равна температуре нонвариантного равновесия $(r=n+2)$, то образование $(n+2)$-й фазы уже невозможно, так как исчерпаны все степени свободы. Полученный результат находится в согласии с формулой (6,12), где для рассматриваемого случая $\alpha=1$. Однако если состояние n-фазной системы изменяется при постоянной температуре, равной температуре нонвариантного равновесия, то можно прийти к $(n+2)$-фазному равновесию.

Этот случай и является примером возможных исключений из правила о максимальном числе сосуществующих фаз для гетерогенных систем, подчиненных определенным уравнениям связи.

Итак, если α независимых ограничений для изменений параметров состояния случайно или преднамеренно заданы таким образом, что они удовлетворяют условиям сосуществования более чем $n+2-\alpha$ фаз, то правило о максимальном числе сосуществующих фаз будет иметь исключение.

Согласно изложенному, можно сделать следующие выводы: *каждое независимое уравнение связи между параметрами состояния всегда понижает вариантность гетерогенной систе-*

мы на единицу; в частности, это имеет место при закреплении любого интенсивного параметра; аналогично, за исключением особых случаев, уменьшается и максимальное число сосуществующих фаз.

Уравнения связи между экстенсивными величинами

Рассмотрим теперь вопрос о том, как сказываются на вариантности гетерогенных систем уравнения связи между экстенсивными величинами.

Все экстенсивные величины Y_i можно выразить через их молярные или удельные значения $\overline{Y}_i$, которые являются интенсивными величинами, по формулам:

$$Y_i^{(k)} = m^{(k)}\overline{Y}_i^{(k)}, \qquad (6{,}14)$$

$$Y_i^{(g)} = \sum_{k=1}^{r} Y_i^{(k)} = \sum_{k=1}^{r} m^{(k)}\overline{Y}_i^{(k)}, \qquad (6{,}15)$$

где $Y_i^{(k)}$ и $Y_i^{(g)}$ — i-я экстенсивная величина соответственно k-й фазы и r-фазной системы; $\overline{Y}_i^{(k)}$ — молярная или удельная величина k-й фазы и $m^{(k)}$ — масса k-й фазы.

Рассмотрим первоначально уравнения связи между экстенсивными величинами одной и той же фазы.

Предположим, что имеется i независимых уравнений связи между экстенсивными параметрами k-й фазы:

$$\left.\begin{aligned} \varphi_1\left(Y_1^{(k)},\ Y_2^{(k)},\ \ldots\right) &= \varphi_1\left(m^{(k)}\overline{Y}_1^{(k)},\ m^{(k)}\overline{Y}_2^{(k)},\ \ldots\right) = 0, \\ \varphi_2\left(Y_1^{(k)},\ Y_2^{(k)},\ \ldots\right) &= \varphi_2\left(m^{(k)}\overline{Y}_1^{(k)},\ m^{(k)}\overline{Y}_2^{(k)},\ \ldots\right) = 0, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \varphi_i\left(Y_1^{(k)},\ Y_2^{(k)},\ \ldots\right) &= \varphi_i\left(m^{(k)}\overline{Y}_1^{(k)},\ m^{(k)}\overline{Y}_2^{(k)},\ \ldots\right) = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (6{,}16)$$

Система i уравнений устанавливает связь между экстенсивной величиной $m^{(k)}$, не являющейся, вообще говоря, параметром состояния, и интенсивными величинами $\overline{Y}_1^{(k)}$, $\overline{Y}_2^{(k)}$, ..., являющимися параметрами состояния.

Следовательно, уравнения (6,16) имеют смешанный характер и этим отличаются от ранее рассмотренных уравнений связи, которые ограничивают изменения только параметров состояния. В этом заключается принципиальное различие между уравнениями связи двух рассматриваемых типов.

Уравнения связи между интенсивными величинами и уравнения связи между экстенсивными параметрами выражают энергетические и материальные связи различных типов, которые по-разному сказываются на вариантности гетерогенной системы.

Как было показано, каждая независимая связь только между интенсивными параметрами уменьшает вариантность системы на единицу. Иное положение в случае связей между экстенсивными параметрами. В этом можно убедиться следующим образом.

С помощью, например, последнего уравнения системы (6,16) массу k-й фазы $m^{(k)}$ можно выразить через интенсивные величины $\overline{Y}_1^{(k)}$, $\overline{Y}_2^{(k)}$, ...:

$$m^{(k)} = f_i(\overline{Y}_1^{(k)}, \overline{Y}_2^{(k)}, \ldots) \qquad (6,17)$$

и подставить в остальные уравнения.

Тогда получим систему $(i-1)$ независимых уравнений:

$$\left.\begin{array}{l} \varphi_1'(\overline{Y}_1^{(k)}, \overline{Y}_2^{(k)}, \ldots) = 0, \\ \varphi_2'(\overline{Y}_1^{(k)}, \overline{Y}_2^{(k)}, \ldots) = 0, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \varphi_{i-1}'(\overline{Y}_1^{(k)}, \overline{Y}_2^{(k)}, \ldots) = 0 \end{array}\right\}, \qquad (6,18)$$

которые уже выражают независимые связи только между интенсивными величинами.

Формула (6,17) и система уравнений (6,18) позволяют сделать следующие выводы:

1) *если существуют связи между экстенсивными величинами фазы, то для этой фазы невозможны изменения массы без изменения состояния; однако возможно изменение состояния без изменения массы;*

2) *если число независимых связей между экстенсивными величинами равно i, то число независимых связей между интенсивными параметрами равно $i-1$;*

3) *следовательно, i независимых связей между экстенсивными величинами понижают вариантность фазы, а следовательно, и вариантность гетерогенной системы, содержащей данную фазу, на $i-1$ единиц.*

Для примера обратимся к однофазной n-компонентной системе. Среди $n+2$ пар сопряженных параметров X_i и Y_i (T и η, P и V, μ_1 и m_1 и т. д.) можно закрепить $n+1$ параметров и произвольно изменять один. Остальные параметры будут изменяться зависимо. Напомним, что среди $n+1$ закрепленных параметров может быть не более n интенсивных.

Закрепим величиины V, μ_1, ..., μ_n и будем изменять температуру. Остальные величины будут изменяться зависимо. Условие постоянства объема системы можно записать следующим образом:

$$V = m\overline{V} = \text{const}, \qquad (6,19)$$

где m — масса системы в молях, а $\overline{V}$ — молярный объем,

$$\overline{V} = f(T, \mu_1, \ldots, \mu_n). \qquad (6,20)$$

Поскольку при изменении состояния $\overline{V}$ изменяется, то, согласно уравнению (6,19), масса системы также должна изменяться. Совершенно очевидно, что условие (6,19) не сказывается на вариантности системы. Условие же постоянства n интенсивных параметров ($\mu_1, \ldots, \mu_n$) сокращает число степеней свободы на n.

Закрепим теперь величины V, $\mu_1, \ldots, \mu_{n-1}$, m_n и будем произвольно изменять температуру.

Тогда имеем

$$\begin{aligned} V &= m\overline{V} = \text{const}, \\ m_n &= mx_n = \text{const}, \end{aligned} \tag{6,21}$$

и, следовательно,

$$\frac{m_n}{V} = \frac{x_n}{\overline{V}} = \text{const}, \tag{6,22}$$

где

$$\overline{V} = f\left(T, \mu_1, \ldots, \mu_{n-1}, \frac{m_n}{V}\right). \tag{6,23}$$

Как видно из уравнений (6,21), масса системы при изменении состояния должна изменяться. Два уравнения связи для экстенсивных величин V и m_n дают одно ($i - 1 = 1$) уравнение связи для интенсивных величин (6,22). Таким образом, они снижают вариантность системы на единицу.

Выше при выводах имелось в виду, что масса фазы $m^{(k)}$ в уравнениях (6,16) не сокращается. В противном случае это были бы уравнения связи только для интенсивных величин $\overline{Y}_1^{(k)}, \overline{Y}_2^{(k)}, \ldots$

Рассмотрим теперь связи, ограничивающие изменения экстенсивных величин гетерогенной системы (энтропии и объема гетерогенной системы, общего числа молей i-го компонента и т. д.).

Допустим, имеется i независимых уравнений связи:

$$\left.\begin{aligned} \varphi_1\left(Y_1^{(g)}, Y_2^{(g)}, \ldots\right) &= \varphi_1\left(\sum_{k=1}^{r} m^{(k)}\overline{Y}_1^{(k)}, \sum_{k=1}^{r} m^{(k)}\overline{Y}_2^{(k)}, \ldots\right) = 0, \\ \varphi_2\left(Y_1^{(g)}, Y_2^{(g)}, \ldots\right) &= \varphi_2\left(\sum_{k=1}^{r} m^{(k)}\overline{Y}_1^{(k)}, \sum_{k=1}^{r} m^{(k)}\overline{Y}_2^{(k)}, \ldots\right) = 0, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \varphi_i\left(Y_1^{(g)}, Y_2^{(g)}, \ldots\right) &= \varphi_i\left(\sum_{k=1}^{r} m^{(k)}\overline{Y}_1^{(k)}, \sum_{k=1}^{r} m^{(k)}\overline{Y}_2^{(k)}, \ldots\right) = 0 \end{aligned}\right\} \tag{6,24}$$

между экстенсивными параметрами $Y_1^{(g)}, Y_2^{(g)}, \ldots$ гетерогенной системы.

При записи уравнений (6,24) была использована формула (6,15). Эти уравнения имеют смешанный характер, так как они содержат экстенсивные величины $m^{(1)}, m^{(2)}, \ldots, m^{(r)}$ и интенсивные параметры ($\overline{Y}_1^{(1)}, \overline{Y}_1^{(2)}, \ldots, \overline{Y}_1^{(r)}; \overline{Y}_2^{(1)}, \overline{Y}_2^{(2)}, \ldots, \overline{Y}_2^{(r)}$ и т. д.).

Если число уравнений связи меньше числа масс фаз ($i<r$), то невозможно массы фазы представить как функции одних интенсивных величин. Следовательно, возможны изменения масс фаз без изменения состояний последних. В этом случае уравнения связи (6,24) не сказываются на вариантности системы.

Если же число уравнений связи больше числа масс фаз ($i>r$), то можно, например, с помощью r последних уравнений выразить массы фаз через одни интенсивные параметры:

$$\left.\begin{aligned} m^{(1)} &= f^{(1)}(\overline{Y}_1^{(1)}, \overline{Y}_1^{(2)}, \ldots, \overline{Y}_1^{(r)}; \overline{Y}_2^{(1)}, \overline{Y}_2^{(2)}, \ldots, \overline{Y}_2^{(r)}; \ldots), \\ m^{(2)} &= f^{(2)}(\overline{Y}_1^{(1)}, \overline{Y}_1^{(2)}, \ldots, \overline{Y}_1^{(r)}; \overline{Y}_2^{(1)}, \overline{Y}_2^{(2)}, \ldots, \overline{Y}_2^{(r)}; \ldots), \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ m^{(r)} &= f^{(r)}(\overline{Y}_1^{(1)}, \overline{Y}_1^{(2)}. \ldots, \overline{Y}_1^{(r)}; \overline{Y}_2^{(1)}, \overline{Y}_2^{(2)}, \ldots, \overline{Y}_2^{(r)}; \ldots). \end{aligned}\right\} \quad (6,25)$$

В этом случае невозможно изменять массы сосуществующих фаз без изменения их состояний.

Если в оставшиеся первые $(i-r)$ уравнения системы (6,24) подставить значения масс фаз, то получим $(i-r)$ уравнений связи между одними интенсивными величинами:

$$\left.\begin{aligned} &\varphi_1'(\overline{Y}_1^{(1)}, \overline{Y}_1^{(2)}, \ldots, \overline{Y}_1^{(r)}; \overline{Y}_2^{(1)}, \overline{Y}_2^{(2)}, \ldots, \overline{Y}_2^{(r)}; \ldots) = 0, \\ &\varphi_2'(\overline{Y}_1^{(1)}, \overline{Y}_1^{(2)}, \ldots, \overline{Y}_1^{(r)}; \overline{Y}_2^{(1)}, \overline{Y}_2^{(2)}, \ldots, \overline{Y}_2^{(r)}; \ldots) = 0, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\varphi_{i-r}'(\overline{Y}_1^{(1)}, \overline{Y}_1^{(2)}, \ldots, \overline{Y}_1^{(r)}; \overline{Y}_2^{(1)}, \overline{Y}_2^{(2)}, \ldots, \overline{Y}_2^{(r)}; \ldots) = 0. \end{aligned}\right\} \quad (6,26)$$

Следовательно, уравнения связи (6,24) при $i>r$ уменьшают вариантность гетерогенной системы на $(i-r)$ единиц ($\alpha = i - r$).

Рассмотренные два случая ($i<r$ и $i>r$) разграничиваются промежуточным условием $i=r$, при выполнении которого невозможно изменять массы фаз без изменения состояния. Однако при этом уравнения связи не сказываются на вариантности системы.

Возникает вопрос, сказываются ли уравнения связи между экстенсивными параметрами гетерогенной системы на максимальном числе сосуществующих фаз.

Предположим, что рассматриваемая n-компонентная r-фазная система подчинена i уравнениям связи типа (6,24), причем $i>r$. В этом случае, согласно уравнению (6,10), система имеет вариантность

$$f = n - i + 2, \quad (6,27)$$

так как $\alpha = i - r$.

Путем соответствующего изменения независимых параметров состояния можно вызвать образование новой $(r+1)$-й фазы. Легко заметить, что при этом вариантность системы не изменится. Действительно, с одной стороны, образование новой фазы, согласно формуле (6,10), должно уменьшить вариантность системы на единицу, а с другой стороны, вследствие этого уменьшится на единицу число уравнений связи (6,26) между одними интенсивными величинами. В результате вариантность системы не изменится. Так будет продолжаться до тех пор, пока r не станет равным i. Дальнейшее увеличение числа фаз будет происходить уже с уменьшением вариантности системы, пока не образуется $n+2$ фаз. Из этих рассуждений следует, что уравнения связи между экстенсивными величинами гетерогенной системы (6,24) не сказываются на максимальном числе сосуществующих фаз.

Таким образом, на основании системы уравнений связи (6,24) для экстенсивных параметров n-компонентной r-фазной системы и соотношений (6,25) и (6,26) можно сделать следующие выводы:

1) *если число уравнений связи между экстенсивными параметрами меньше числа фаз* $(i<r)$, *то можно изменять массы фаз без изменения состояния системы; уравнения связи не сказываются на вариантности системы;*

2) *если число уравнений связи больше числа фаз* $(i>r)$, *то невозможно изменять массы фаз без изменения состояния системы; уравнения связи снижают вариантность системы на* $i-r$ *единиц;*

3) *если число уравнений связи равно числу фаз* $(i=r)$, *то массы фаз не могут изменяться без изменения состояния системы; однако уравнения связи не сказываются на вариантности гетерогенной системы;*

4) *максимальное число сосуществующих фаз не зависит от уравнений связи между экстенсивными величинами гетерогенной системы.*

Следует отметить, что все экстенсивные величины гетерогенной системы $(\eta^{(g)}, V^{(g)}, m_1^{(g)}, m_2^{(g)}, \ldots, m_n^{(g)})$ играют одинаковую роль в уравнениях связи.

§ 4. Применение правила фаз к системам, подчиненным условиям материальной изоляции

При выводе формул (6,1) и (6,10), выражающих правило фаз, не вводилось никаких ограничений относительно взаимодействия гетерогенной системы со средой. Тем самым допускалась возможность обмена системы со средой теплом и веществами, а также возможность изменения объема.

Таким образом, *правило фаз в форме* (6,1) и (6,10) *справедливо, вообще говоря, для открытых систем.*

Вопрос о связях между экстенсивными параметрами гетерогенных систем был рассмотрен в общем виде в предшествующем параграфе. Представляет интерес особо рассмотреть применение правила фаз к гетерогенным системам, подчиненным условиям материальной изоляции [23]. Под материальной изоляцией подразумевается невозможность перехода некоторых веществ из системы в среду и из среды в систему.

Первоначально предположим, что в n-компонентной r-фазной системе не протекают обратимые химические реакции. В этом случае число компонентов, равно числу присутствующих в системе веществ, общее содержание которых в системе может изменяться только благодаря их переходу из системы в среду, и наоборот.

Пусть k — число компонентов, частицами которых система способна обмениваться со средой. Остальные $i = n - k$ компонентов не принимают участия в материальном обмене системы со средой.

Поэтому для i компонентов, частицы которых не уходят и не приходят в систему, должны выполняться следующие условия:

$$\left.\begin{array}{l} x_1^{(1)}m^{(1)} + x_1^{(2)}m^{(2)} + \ldots + x_1^{(r)}m^{(r)} = m_1, \\ x_2^{(1)}m^{(1)} + x_2^{(2)}m^{(2)} + \ldots + x_2^{(r)}m^{(r)} = m_2, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ x_i^{(1)}m^{(1)} + x_i^{(2)}m^{(2)} + \ldots + x_i^{(r)}m^{(r)} = m_i, \end{array}\right\} \qquad (6,28)$$

где $x_j^{(l)}$ — молярная доля j-го компонента в l-й фазе; $m^{(l)}$ — масса l-й фазы, выраженная в молях, и m_j — постоянная величина, равная общему числу молей j-го компонента в системе. Общие массы остальных k компонентов, благодаря участию последних в материальном обмене системы со средой, являются переменными величинами.

Соотношения (6,28) назовем *условиями материальной изоляции системы, в которой не протекают обратимые химические реакции.*

Если в системе протекают обратимые химические реакции, то причиной изменения общих чисел молей веществ, участвующих в реакциях, может явиться не только обмен системы этими веществами со средой, но и смещение химического равновесия в системе. Поэтому условия (6,28) в случае систем, в которых протекают обратимые химические реакции, становятся несправедливыми для веществ, которые не участвуют в материальном обмене системы со средой, но принимают участие в обратимых химических реакциях. Однако эти условия остаются в силе для тех веществ, которые не принимают участия ни в материальном обмене системы со средой, ни в обратимых химических реакциях.

Для группы веществ, не участвующих в материальном обмене системы со средой, но принимающих участие в обратимых химических реакциях, справедливо следующее положение: сумма общего количества вещества системы, находящегося в свободном состоянии, с общим количеством этого вещества, израсходованным на образование других веществ, является величиной постоянной.

Сформулированное положеиие выражает физическое содержание условия материальной изоляции для рассматриваемой группы веществ. Математическая форма записи условий материальной изоляции для этой группы веществ зависит от вида и числа протекающих в системе обратимых химических реакций. Поэтому обратимся к какому-нибудь конкретному примеру.

Предположим, что в n-компонентной r-фазной системе протекает обратимая реакция

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftarrows \nu_{n+1} A_{n+1} \tag{6,29}$$

и что вещества A_1, A_2 и A_{n+1} не участвуют в материальном обмене системы со средой. Тогда для веществ A_1 и A_2 должны выполняться условия

$$\left.\begin{aligned} m_1 + \frac{\nu_1}{\nu_{n+1}} m_{n+1} = M_1, \\ m_2 + \frac{\nu_2}{\nu_{n+1}} m_{n+1} = M_2 \end{aligned}\right\} \tag{6,30}$$

или

$$\left.\begin{aligned} \sum_{k=1}^{r} x_1^{(k)} m^{(k)} + \frac{\nu_1}{\nu_{n+1}} \sum_{k=1}^{r} x_{n+1}^{(k)} m^{(k)} = M_1, \\ \sum_{k=1}^{r} x_2^{(k)} m^{(k)} + \frac{\nu_2}{\nu_{n+1}} \sum_{k=1}^{r} x_{n+1}^{(k)} m^{(k)} = M_2 \end{aligned}\right\} \tag{6,31}$$

где M_1 и M_2 — постоянные величины.

Условия материальной изоляции для веществ A_1 и A_2 в системе (6,28) являются частным случаем условий материальной изоляции вида (6,31).

В дальнейшем компоненты, не принимающие участия в материальном обмене системы со средой, будут называться *компонентами с постоянными массами*. Компоненты, принимающие участие в материальном обмене со средой, будут называться *компонентами с переменными массами*. Если между системой и средой нет обмена частицами веществ, то такую систему будем называть *закрытой*. Под *открытыми системами* будут подразумеваться системы, часть или все вещества которых принимают участие в материальном обмене; причем под *частично открытыми* системами — такие, у кото-

рых не все вещества принимают участие в материальном обмене, и под *полностью открытыми системами* — такие системы, у которых все вещества участвуют в материальном обмене.

Для того чтобы правильно применять правило фаз к закрытым и частично открытым системам, необходимо знать, как сказываются условия материальной изоляции на вариантности гетерогенной системы.

Как видно из уравнений (6,28) и (6,31), условия материальной изоляции принадлежат к группе уравнений связи между экстенсивными параметрами гетерогенных систем. Поэтому выводы, изложенные в предшествующем параграфе, могут быть распространены на системы, подчиненные условиям материальной изоляции.

Для того чтобы правильно применять правило фаз к закрытым и частично открытым системам, необходимо знать, какое число связей α накладывают условия материальной изоляции на изменения параметров состояния (молярных долей).

Нетрудно заметить, что число связей α, накладываемых условиями материальной изоляции на состав системы, не равно числу уравнений, выражающих условия материальной изоляции. Это объясняется тем, что условия материальной изоляции (6,28) и (6,31) накладывают ограничения не только на изменения параметров состояния — молярные доли, но и на экстенсивные величины — массы фаз.

Как известно, при задании молярных долей описываются лишь составы фаз, массы же последних остаются неопределенными. При задании чисел молей компонентов описываются не только составы, но и массы фаз. Задание чисел молей компонентов эквивалентно заданию молярных долей и масс фаз. Задание параметров состояния достаточно для описания состояния равновесия гетерогенных систем, но оно недостаточно для количественного описания фазовых процессов, в результате которых изменяются не только состояния, но и массы фаз. В некоторых случаях протекание фазовых процессов возможно без изменения состояния фаз (эвтектическая кристаллизация, испарение азеотропа и т. д.). Отсутствие степеней свободы не всегда означает невозможность протекания фазового процесса. Таким образом, *для полного описания фазовых процессов необходимо задавать не только молярные доли, но и массы фаз.*

Если учесть изменения не только параметров состояния (например, давления, температуры и молярных долей), но и изменения масс r фаз $(m^{(1)}, m^{(2)}, \ldots, m^{(r)})$, то в случае n-компонентных r-фазных систем, подчиненных только условиям равновесия (2,13), число независимо изменяющихся величин будет равно

$$F = n + 2. \tag{6,32}$$

Формула (6,32) получена из выражения (6,1) путем прибавления нового слагаемого r, учитывающего число масс фаз.

Число F, учитывающее изменения не только параметров состояния, но и масс фаз, назовем *полной вариантностью,* в отличие от вариантности (числа степеней свободы) f, учитывающей изменения только параметров состояний.

Полная вариантность не зависит от числа фаз. Это объясняется тем, что при увеличении или уменьшении на единицу числа фаз одновременно возрастают или уменьшаются на n число параметров ($n-1$ молярных долей плюс масса фазы) и число уравнений в условиях равновесия гетерогенной системы (2,13).

Формула (6,32) выведена в предположении, что параметры состояния и массы фаз не подчинены никаким ограничениям, кроме условий равновесия, и поэтому *применима только к полностью открытым системам.*

Поскольку условия материальной изоляции накладывают ограничения одновременно на состав и массы фаз и поскольку число уравнений, выражающих условия материальной изоляции, равно i, то полная вариантность частично открытой системы равна

$$F = n + 2 - i. \tag{6,33}$$

Для закрытой системы ($i = n$) полная вариантность равна двум *(правило Дюгема):*

$$F = 2. \tag{6,34}$$

Рассмотрим теперь вопрос о числе степеней свободы частично открытых систем. При подсчете числа степеней свободы частично открытых систем в зависимости от соотношения между числами компонентов с постоянными массами и фаз необходимо различать следующие случаи.

Вариантность систем, в которых число компонентов с постоянными массами больше числа фаз ($i > r$)

В этом случае число уравнений, выражающих условия материальной изоляции, больше числа масс фаз. Поэтому с помощью r уравнений из числа i уравнений (6,28) можно найти массы всех фаз ($m^{(1)}, \ldots, m^{(r)}$) как функции молярных долей. Это означает, что при таком соотношении чисел компонентов с постоянными массами и фаз массы фаз не могут изменяться независимо от состава, что изменение масс фаз должно непременно сопровождаться изменением их составов, но не наоборот.

При подстановке в оставшиеся $i - r$ уравнения значения масс фаз, выраженных через молярные доли, получим уравнения, устанавливающие связь только между молярными долями.

Следовательно, если число компонентов с постоянными массами больше числа масс фаз, то на состав системы наложено

$$\alpha = i - r \qquad (6,35)$$

связей.

Поэтому в данном случае правило фаз должно применяться в форме (6,10). При рассматриваемом соотношении чисел компонентов с постоянными массами и фаз условия материальной изоляции обусловливают уменьшение числа степеней свободы системы.

Согласно уравнениям (6,10) и (6,35), имеем

$$f = n + 2 - i = k + 2, \qquad (6,36)$$

где k — число компонентов с переменными массами.

Формула (6,36) показывает, что вариантность частично открытых систем, у которых число компонентов с постоянными массами больше числа фаз, не зависит от числа фаз. Это означает, что изменение числа фаз в таких системах происходит без изменения числа степеней свободы. Объяснение этого свойства будет дано ниже при обсуждении вопроса о максимальном числе фаз в частично открытых системах.

Путем сравнения уравнений (6,33) и (6,36) находим, что для рассматриваемого случая вариантность f и полная вариантность F имеют одинаковые значения, т. е.

$$f = F. \qquad (6,37)$$

Это объясняется тем, что при $i > r$ невозможно изменение масс фаз без изменения состава. Равенство (6,37) указывает на то, что в частично открытой системе при рассматриваемом соотношении чисел компонентов с постоянными массами и фаз невозможны фазовые процессы, протекающие без изменения состояний фаз.

Если кроме $i - r$ связей, вытекающих из условий материальной изоляции, на параметры состояния наложено β других связей (например, условия постоянства давления, температуры, химических потенциалов некоторых компонентов и т. д.), то число степеней свободы и полная вариантность, согласно уравнениям (6,10) и (6,37), равны:

$$f = F = n + 2 - i - \beta = k + 2 - \beta, \qquad (6,38)$$

поскольку

$$\alpha = (i - r) + \beta. \qquad (6,39)$$

Согласно выражению (6,38), полная вариантность нонвариантных систем равна нулю. Поэтому в таких нонвариантных системах невозможно протекание фазовых реакций.

Вариантность систем, в которых число компонентов с постоянными массами меньше числа фаз ($i < r$)

В этом случае число уравнений, выражающих условия материальной изоляции, меньше числа фаз. Поэтому возможно только i масс фаз выразить с помощью уравнений (6,28) через молярные доли. Это означает, что массы остальных $r-i$ фаз могут изменяться, не вызывая изменения состава фаз.

Из изложенного также следует, что условия материальной изоляции в данном случае не накладывают никаких ограничений на изменения состава фаз и, следовательно, не сокращают число степеней свободы системы. Поэтому вариантности систем, у которых число компонентов с постоянными массами меньше числа фаз, должны вычисляться по формуле (6,1).

Полная вариантность, как и в предшествующем случае, должна вычисляться по формуле (6,33). Из сравнения формул (6,2) и (6,33) следует, что для рассматриваемого случая справедливо

$$\left.\begin{aligned} F &> f, \\ F &= f + (r - i). \end{aligned}\right\} \qquad (6,40)$$

Согласно системе (6,40), полная вариантность частично открытой системы, у которой число компонентов с постоянными массами меньше числа фаз, больше числа степеней свободы на $r-i$, т. е. на число фаз, массы которых могут изменяться независимо от состава фаз. Из уравнения (6,40) следует, что для нонвариантных систем ($f=0$) справедливо

$$F = r - i \qquad (6,41)$$

и что, следовательно, в таких системах возможно протекание фазовых реакций.

Вариантность систем, в которых число компонентов с постоянными массами равно числу фаз ($i = r$)

Этот случай является пограничным между вышерассмотренными двумя случаями.

При $i=r$ число уравнений, выражающих условия материальной изоляции частично открытых систем, равно числу масс фаз. Отсюда следует, что массы всех фаз можно выразить через молярные доли и что, следовательно, изменения масс фаз невозможны без изменения их составов. Отсюда также следует, что условия материальной изоляции не накладывают никаких ограничений на изменения составов фаз.

Поэтому в данном случае справедливо

$$f = F = n - r + 2 = k + 2, \qquad (6,42)$$

или

$$f = F = n - r + 2 - \beta = k + 2 - \beta. \qquad (6,43)$$

Здесь, как и ранее, β означает число связей, наложенных на изменения параметров состояния помимо тех связей, которые вытекают из условий материальной изоляции.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы относительно применения правила фаз к частично открытым системам.

1. *Если число компонентов с постоянными массами больше числа фаз, то*: а) *условия материальной изоляции системы обусловливают уменьшение числа степеней свободы*; б) *число степеней свободы не зависит от числа фаз и равно числу компонентов с переменными массами плюс два* ($k+2$); в) *число степеней свободы равно полной вариантности, и поэтому невозможны фазовые процессы, не изменяющие составы фаз.*

2. *Если число компонентов с постоянными массами меньше числа фаз, то*: а) *условие материальной изоляции не сказывается на числе степеней свободы*; б) *число степеней свободы не зависит от числа компонентов с переменными массами и равно* $n - r + 2$; в) *число степеней свободы меньше полной вариантности, и поэтому возможны фазовые процессы, не изменяющие составы фаз.*

3. *Если число компонентов с постоянными массами равно числу фаз, то*: а) *условия материальной изоляции не сказываются на вариантности системы*; б) *число степеней свободы равно* $n - r + 2$; в) *число степеней свободы равно полной вариантности, и поэтому невозможны фазовые процессы, не изменяющие составы фаз.*

4. *Если, кроме условий материальной изоляции, существует* β *уравнений связи между интенсивными величинами фаз, то вариантность и полная вариантность частично открытых систем в любом случае будут меньше на* β *единиц.*

Полученные результаты для частично открытых систем легко распространить на закрытые ($i = n$) и полностью открытые ($i = 0$) системы, являющиеся предельными случаями частично открытых систем.

Для закрытых систем, у которых число компонентов больше или равно числу фаз ($n \geqslant r$), согласно уравнениям (6,36) и (6,38), (6,42) и (6,43), справедливо

$$f = F = 2 \qquad (6,44)$$

и

$$f = F = 2 - \beta \geqslant 0. \qquad (6,45)$$

Таким образом, закрытые системы при $n \geqslant r$ имеют только две степени свободы.

Если же число компонентов меньше числа фаз ($n < r$), то, согласно уравнениям (6,1), (6,10), (6,33), (6,39) и (6,40), для закрытых систем справедливо

$$\begin{aligned} f &= n - r + 2, \\ F &= 2 > f \end{aligned} \tag{6,46}$$

и

$$\begin{aligned} f &= n - r + 2 - \beta \geqslant 0, \\ F &= 2 - \beta \geqslant 0. \end{aligned} \tag{6,47}$$

Из всего изложенного следует, что существуют два типа нонвариантных частично открытых и закрытых систем.

Первый тип нонвариантных систем характеризуется условием

$$f = F = 0. \tag{6,48}$$

В системах такого типа невозможны фазовые реакции.

Второй тип систем характеризуется условием

$$\begin{aligned} f &= 0, \\ F &> 0. \end{aligned} \tag{6,49}$$

В таких системах возможно протекание фазовых реакций без изменения состояния равновесия систем.

Обратимся теперь к обсуждению следующего вопроса: зависит ли максимальное число сосуществующих фаз в частично открытых системах от числа компонентов с постоянными массами или, иначе говоря, зависит ли максимальное число фаз от степени материальной изоляции?

Для того чтобы дать ответ на поставленный вопрос, обратимся к n-компонентной однофазной системе, у которой число компонентов с постоянными массами больше единицы ($i > r$), и выясним, какое предельное число фаз может образоваться в ней.

Поскольку условия материальной изоляции для систем без химических превращений (6,28) и для систем с химическими превращениями (6,31) имеют одинаковый вид зависимости от масс фаз, то безразлично, какими условиями пользоваться при обсуждении поставленного вопроса. Это говорит о том, что решение рассматриваемого вопроса не зависит от того, протекают ли в системе обратимые химические реакции или нет. Поэтому в дальнейшем будут использоваться условия (6,28). Последние для однофазной системы имеют вид

$$\begin{aligned} x_1^{(1)} m^{(1)} &= m_1, \\ x_2^{(1)} m^{(1)} &= m_2, \\ &\cdots\cdots \\ x_i^{(1)} m^{(1)} &= m_i. \end{aligned} \tag{6,50}$$

Согласно формуле (6,36), система, подчиненная условиям (6,50), имеет $k+2$ степеней свободы, где $k=n-i$ — число компонентов с переменными массами. Путем изменения соответствующим образом $k+2$ параметров состояния можно вызвать образование в системе второй фазы. Тогда условия материальной изоляции примут вид:

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(1)}m^{(1)}+x_1^{(2)}m^{(2)}&=m_1,\\ x_2^{(1)}m^{(1)}+x_2^{(2)}m^{(2)}&=m_2,\\ \cdots\cdots\cdots\cdots&\\ x_i^{(1)}m^{(1)}+x_i^{(2)}m^{(2)}&=m_i. \end{aligned}\right\} \qquad (6,51)$$

Легко убедиться в том, что если $i>2$ (и вообще $i>r$), то образование новой фазы не изменит числа степеней свободы. Последнее, согласно формуле (6,36), будет по-прежнему равно $k+2$. Это объясняется тем, что, с одной стороны, при возрастании числа фаз на единицу число степеней свободы должно уменьшиться на единицу, так как число уравнений в условиях равновесия гетерогенной системы на единицу больше по сравнению с числом переменных состава. С другой стороны, вариантность должна возрасти на единицу благодаря тому, что в связи с появлением новой переменной (массы новой фазы) условия материальной изоляции накладывают на изменения параметров состояния число связей на единицу меньше. В результате число степеней свободы не изменяется. Это делает возможным увеличение числа фаз в частично открытой системе без затраты степеней свободы в согласии с формулой (6,36).

Когда число фаз станет равным числу компонентов с постоянными массами, то условия материальной изоляции примут вид:

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(1)}m^{(1)}+x_1^{(2)}m^{(2)}+\ldots+x_1^{(i)}m^{(i)}&=m_1,\\ x_2^{(1)}m^{(1)}+x_2^{(2)}m^{(2)}+\ldots+x_2^{(i)}m^{(i)}&=m_2,\\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots&\\ x_i^{(1)}m^{(1)}+x_i^{(2)}m^{(2)}+\ldots+x_i^{(i)}m^{(i)}&=m_i. \end{aligned}\right\} \qquad (6,52)$$

При достижении числа фаз, равного числу компонентов с постоянными массами, условия материальной изоляции, как это видно из уравнения (6,52), перестают накладывать ограничения на изменение состава частично открытой системы. Поэтому дальнейшее возрастание числа фаз будет происходить с уменьшением вариантности, согласно формуле (6.1). Это возрастание числа сосуществующих фаз будет возможным до тех пор, пока не исчерпаются все степени свободы. Последнее наступит при $r=n+2$.

При обсуждении вопроса о максимальном числе сосуществующих фаз предполагалось, что на частично открытую систему не наложено никаких связей, кроме тех, которые вытекают из условий материальной изоляции. Если же на систему,

кроме этих связей, наложено β дополнительных связей, ограничивающих изменения параметров состояния фаз, то выводы следует строить на основе формул (6,10), (6,38) и (6,39). В этом случае максимальное число фаз с учетом возможных исключений будет равно $n+2-\beta$.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы:

1) *максимальное число фаз в частично открытых системах не зависит от степени материальной изоляции системы, т. е. от числа компонентов с постоянными массами*;

2) *если параметры состояния частично открытой системы не подчинены никаким ограничениям, кроме тех, которые вытекают из условий материальной изоляции, то максимальное число сосуществующих фаз равно*

$$r_{max}=n+2;$$

3) *если же параметры состояния частично открытой системы подчинены β дополнительным уравнениям связи, то максимальное число сосуществующих фаз равно*

$$r_{max}=n+2-\beta.$$

Сформулированные выводы справедливы и для закрытых систем.

Таким образом, при решении вопроса о максимальном числе сосуществующих фаз в частично открытых и закрытых системах можно отвлекаться от условий материальной изоляции. При подсчете вариантности и полной вариантности это делать недопустимо.

Отметим, что такую же роль, как и условия материальной изоляции, играют условия постоянства объема и энтропии гетерогенной системы, которые можно записать следующим образом:

$$m^{(1)}\overline{V}^{(1)}+m^{(2)}\overline{V}^{(2)}+\ldots+m^{(r)}\overline{V}^{(r)}=V, \qquad (6,53)$$

$$m^{(1)}\overline{\eta}^{(1)}+m^{(2)}\overline{\eta}^{(2)}+\ldots+m^{(r)}\overline{\eta}^{(r)}=\eta, \qquad (6,54)$$

где $\overline{V}^{(k)}$ и $\overline{\eta}^{(k)}$ — молярные объем и энтропия k-й фазы соответственно.

Так же, как и система уравнений (6,28), выражения (6,53) и (6,54) устанавливают связь между экстенсивными $(m^{(1)}, m^{(2)}, \ldots, m^{(r)})$ и интенсивными $(\overline{V}^{(1)}, \overline{V}^{(2)}, \ldots, \overline{V}^{(r)}; \overline{\eta}^{(1)}, \overline{\eta}^{(2)}, \ldots \ldots, \overline{\eta}^{(r)})$ величинами и являются частным случаем уравнений связи между экстенсивными величинами гетерогенных систем (6,24). Поэтому выводы, сделанные на основании уравнений связи (6,24), распространяются и на условия постоянства объема и энтропии гетерогенной системы (6,53) и (6,54).

Если частично открытая система подчинена условиям (6,53) и (6,54), то в формулах (6,33), (6,38) и (6,40) вместо i надо употреблять $i+2$.

Вопрос о применении правила фаз к частично открытым системам обсуждался в ряде работ (см., например, [24, 25]). Однако, как показано в работе [23], сделанные в них выводы являются ошибочными. Ниже (часть 3-я) этот вопрос будет обсужден для гетерогенных систем, в которых протекают химические реакции.

§ 5. Правило фаз с учетом внешнего поля и поверхностей раздела между фазами

Необходимо обсудить вопрос о применении правила фаз к гетерогенным системам, находящимся во внешнем поле, а также учесть существование поверхностей раздела между сосуществующими фазами.

Все выражения для правила фаз, рассмотренные в предшествующих параграфах, были выведены с учетом только $n+2$ обобщенных сил (T, $-P$, μ_1, μ_2, ..., μ_n) и в пренебрежении пограничными слоями между сосуществующими фазами.

При наличии внешних полей появляются дополнительные обобщенные силы (напряженности полей). Это приводит к увеличению числа параметров состояния на число новых обобщенных сил j, которые в случае постоянных полей имеют одинаковые значения во всех частях гетерогенной системы. На это же число увеличивается вариантность и полная вариантность гетерогенной системы.

Поэтому в данном случае правило фаз необходимо формулировать следующим образом:

$$f=n-r+(2+j) \tag{6,55}$$

и

$$F=n+(2+j). \tag{6,56}$$

Если систему поместить во внешнее поле, то ее вариантность и полная вариантность возрастут на единицу. Так, если нонвариантную систему ($n=r+2$) поместить во внешнее поле (например, электрическое), то она станет моновариантной. В этом случае возможно независимое изменение одного из параметров состояния без того, чтобы исчезла одна из фаз. Состояние такой $(n+2)$-фазной системы будет изображаться не точкой, а кривой.

При выводе формулы для числа степеней свободы с учетом поверхностных слоев между сосуществующими фазами необходимо иметь в виду, что поверхности раздела могут быть плоскими и искривленными.

Первоначально рассмотрим гетерогенные системы с плоскими поверхностями раздела [26].

Предположим, что n-компонентная r-фазная система имеет l плоских поверхностей раздела. Тогда, как известно из работы [1], кроме r уравнений типа (1,10), будем иметь для поверхностных слоев l уравнений вида

$$Sd\sigma + \eta^{(S)}dT + \sum_{i=1}^{n} m_i^{(S)} d\mu_i = 0, \qquad (6,57)$$

где S — площадь поверхности раздела; σ — поверхностное натяжение; $\eta^{(S)}$ и $m_i^{(S)}$ — избытки энтропии и массы i-го компонента в поверхностном слое. Уравнение (6,57) называется *изотермой адсорбции Гиббса.*

Таким образом, имеется $r+l$ уравнений, устанавливающих связь между $n+2+l$ интенсивными параметрами P, T, μ_1, $\mu_2, \ldots, \mu_n$, σ_1, $\sigma_2, \ldots, \sigma_l$, где σ_k — поверхностное натяжение на k-й поверхности раздела. Следовательно, число степеней свободы n-компонентной r-фазной системы с l плоскими поверхностями раздела равно $n-r+2$.

Отсюда следует, что *ранее выведенная формула* (6,2) *без учета поверхностных явлений остается справедливой и при учете поверхностных слоёв, если последние плоские.*

Выведем теперь формулу для числа степеней свободы n-компонентной r-фазной системы с l искривленными поверхностями раздела [26].

Термодинамические состояния фаз и искривленных поверхностных слоев описываются также r уравнениями (1,10) и l уравнениями (6,57). Однако число переменных интенсивных параметров будет больше, чем в предшествующем случае, так как теперь каждая фаза будет иметь свое давление. Следовательно, общее число переменных $(T, P^{(1)}, P^{(2)}, \ldots, P^{(r)}, \sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_l, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n)$ равно $n+r+l+1$.

Отсюда следует, что число степеней свободы n-компонентной r-фазной системы с l искривленными поверхностями раздела равно

$$f = (n+r+l+1) - (r+l) = n+1. \qquad (6,58)$$

Таким образом, *вариантность гетерогенной системы, содержащей только искривленные поверхности раздела, на единицу больше числа компонентов и не зависит от числа фаз.*

Рассмотренные два случая являются крайними. Возможны такие гетерогенные системы, у которых одни поверхности раздела плоские, а другие искривленные.

Чтобы вывести формулу для числа степеней свободы n-компонентной r-фазной системы, имеющей поверхности раздела обоих типов, можно воспользоваться предельной формулой (6,58).

Предположим, что в некоторой части системы с искривленными поверхностями раздела между r_i фазами образовались

плоские поверхности. Тогда в указанной части системы вместо $P^{(1)}$, $P^{(2)}$, ..., $P^{(r_i)}$ будет одно общее давление, и, следовательно, число переменных уменьшится на $r_i - 1$ единиц. Тогда и вариантность системы уменьшится также на $r_i - 1$ единиц.

Если образовалось не одна, а z таких частей, в каждой из которых свое общее давление, то число степеней свободы системы, согласно уравнению (6,58), равно

$$f = n + 1 - \sum_{i=1}^{z} (r_i - 1), \tag{6,59}$$

или

$$f = n - r_0 + z + 1, \tag{6,60}$$

где $r_0 = \sum_{i=1}^{z} r_i$ — общее число фаз, имеющих хотя бы одну плоскую поверхность раздела.

Формула (6,60) выражает в общем виде правило фаз для капиллярных и дисперсных систем. Она показывает, что вариантность таких систем не зависит от числа дисперсных фаз.

В заключение обсуждения правила фаз следует отметить, что оно имеет строго термодинамический и весьма широкий характер. Его роль в теории гетерогенных процессов исключительно велика.

В литературе утвердился термин „правило фаз", однако положение, которое именуется „правилом фаз", в действительности является весьма важным количественным законом природы.

О ПРИНЦИПАХ И ПОНЯТИЯХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

§ 1. О связи между физическими свойствами и химическим составом фаз

К числу важнейших методов физико-химического анализа принадлежат методы исследования различного рода фазовых процессов (плавления, растворения, кристаллизации, расслоения и т. д.).

Как было показано в работах [21, 22, 27, 28], ряд положений и понятий физико-химического анализа, получивших широкое распространение в физико-химической литературе, доступны серьезной критике.

Поскольку эти положения и понятия имеют непосредственное отношение к теории фазовых процессов, то необходимо критически рассмотреть их.

Как известно, целью физико-химического анализа является определение истинного химического состава фаз, не прибегая к их выделению и химическому анализу.

«В основе метода физико-химического анализа лежит изучение функциональной зависимости между численными значениями физических свойств химической равновесной системы и факторами, определяющими ее состояние равновесия» [19, стр. 13]. К числу таких факторов относятся давление, температура и концентрации.

Достоверно известен лишь брутто-состав фаз, т. е. состав, который имели бы фазы, если бы исходные вещества химически не взаимодействовали между собою. Целью же физико-химического анализа является установление истинного химического состава (с учетом химического взаимодействия между веществами, образующими фазы) путем изучения зависимости различных физических свойств от брутто-состава.

Поскольку, как правило, истинный химический состав не известен, то приходится иметь дело с брутто-составом и брутто-молярными величинами экстенсивных свойств, т. е. с величинами, отнесенными не к истинным молекулярным весам, а к условным. Это обстоятельство имеет большое значение для истолкования

термодинамических уравнений, описывающих равновесие гетерогенных систем, и впоследствии будет обсуждено особо.

В основе физико-химического анализа лежит положение о том, что вид зависимости между свойствами и параметрами состояния определяется химической природой системы. Правильность этого положения всегда подтверждается опытом и, очевидно, не подлежит сомнению.

Здесь уместно напомнить известное положение Энгельса о том, что «все качественные различия в природе основываются либо на различном химическом составе, либо на различных количествах или формах движения (энергии), либо, — что имеет место почти всегда, — на том и другом» [29, стр. 39].

Таким образом, если бы были известны общие закономерности, то было бы возможно по виду зависимости свойств системы от параметров состояния судить об истинном химическом составе системы. Такие зависимости, вообще говоря, могут быть найдены на основе экспериментальных данных и теории строения химических соединений и растворов (твердых, жидких и газообразных). Это — задача исключительной трудности, и ее решение достижимо только в пределе.

Как известно, *химический состав растворов и фаз характеризуется родом и числом частиц, их образующих.*

Если растворы и фазы различаются родом частиц, то, следовательно, их химические составы качественно различны. Поэтому и зависимости физических и, в частности, термодинамических свойств от параметров состояния будут различными. Термодинамические свойства фаз, различающихся родом частиц, описываются различными фундаментальными уравнениями. Поэтому такие фазы, одновременно присутствующие в гетерогенной системе, при подсчете числа фаз должны рассматриваться как различные фазы.

Различие между зависимостями свойств систем, имеющих качественно иные химические составы, от параметров состояния проявляется если не в виде функций, то, по крайней мере, в значениях постоянных величин, фигурирующих в этих функциях и отражающих химическую природу содержащихся в системе веществ.

Если же растворы и фазы образованы одними и теми же частицами и различаются только их числом, то различие между такими растворами и фазами чисто количественное. Поэтому их свойствам будут отвечать одни и те же зависимости от параметров состояния.

В случае растворов и фаз переменного состава данному качественному составу отвечает конечный интервал количественных составов. В пределах одного качественного состава и отвечающего ему интервала количественных составов существует единственный вид зависимости свойств от параметров состояния. В другом пределе, если он возможен, эта зависимость иная.

Положение о том, что характер зависимости свойств от параметров состояния определяется качественным химическим составом, в дальнейшем будет называться *принципом качественного своеобразия определенных химических соединений.*

Жидкие и твердые растворы в общем резко различны по своей структуре. Поэтому способ и форма проявления этого качественного своеобразия соединений в жидких и твердых растворах различны. Однако в обоих случаях специфичность того или иного раствора определяется особенностями структур исходных определенных соединений, на основе которых образуется структура раствора.

Здесь под структурой подразумевается род частиц, их взаимное расположение, характер связей и т. д.

§ 2. О принципе непрерывности

К числу основных принципов физико-химического анализа принято относить принципы непрерывности и соответствия. Оба эти принципа были положены Курнаковым [20, стр. 41—44, 189, 190] в основу толкования физико-химических диаграмм. Аносов и Погодин указывают, что «в основе современного физико-химического анализа лежат два принципа: принцип непрерывности и принцип соответствия» [19, стр. 516].

Обычно принцип непрерывности формулируют следующим образом: «при непрерывном изменении состава системы (или других факторов равновесия) непрерывно изменяются и ее свойства; кривые, отражающие эти взаимоотношения, тоже являются непрерывными» [19, стр. 189].

Следует отметить, что принципы непрерывности и соответствия физико-химического анализа ставятся в связь с соответствующими геометрическими принципами. Данная выше формулировка принципа непрерывности рассматривается как результат применения общего геометрического принципа непрерывности к физико-химическим диаграммам [20, стр. 22, 41, 42, 61]. Физико-химический анализ даже определяют как «геометрический метод исследования химических превращений» [20, стр. 23; 19, стр. 16; 30; 31, стр. 185 и сл.].

Совершенно очевидно, что такой подход к физико-химическому анализу и его принципам является неправомерным. Невозможно выводить физико-химические закономерности из геометрических представлений.

Принцип непрерывности рассматривается как принцип, которому должны удовлетворять все без исключения физико-химические диаграммы. Курнаков распространил идею непрерывности на дискретные явления, связанные с образованием определенных соединений, состав которых подчиняется закону кратных отношений. «... именно принципу непрерывности, — писал

он [20, стр. 34], — отныне суждено защищать незыблемость закона постоянства состава и дать точную геометрическую характеристику разрывов при образовании определенных химических соединений».

Физическое обоснование возможности применения принципа непрерывности к особым точкам диаграмм состав—свойство (см. рис. 6.3 и 6.4, точка M), происхождение которых связано с образованием недиссоциирующих определенных соединений, усматривается в том, что при образовании соединения физическая однородность раствора не нарушается [20, стр. 34, 104, 105, 142]. Так, при рассмотрении особых точек, отвечающих недиссоциирующим определенным соединениям, Курнаков писал: «Так как пересечение кривых происходит в точках, соответствующих полной однородности жидкого раствора, то по принципу непрерывности следует признать здесь непрерывный переход одной ветви в другую» [20, стр. 104].

На этом основании был сделан вывод, что особые точки, отвечающие недиссоциирующим определенным соединениям, являются точками пересечения двух ветвей одной и той же кривой, т. е. сингулярными точками [32].

С такой интерпретацией физико-химического принципа непрерывности нельзя согласиться [21, 22, 33].

Согласно вышеприведенной формулировке принципа непрерывности, данной Курнаковым, имеется в виду непрерывность изменения свойств системы при непрерывном изменении ее состава.

Действительно, опыт подтверждает, что ряд свойств при изменении состава изменяется непрерывно, независимо от того, образуются ли в системе определенные соединения или нет. Непрерывность изменения некоторых свойств наблюдается как в гомогенных, так и в гетерогенных системах.

Так, если вещества A и B образуют при данных условиях недиссоциирующее соединение AB, то растворы A+AB и B+AB имеют качественно различные составы, несмотря на то, что они могут быть получены смешением одних и тех же веществ A и B. Однако при изменении состава раствора от чистого A до чистого B непрерывность изменения ряда свойств (плотности, теплоемкости, вязкости и т. д.) нигде не будет нарушаться. При этом не нарушается и физическая однородность раствора (не возникает гетерогенность). Так, переход от водного раствора серного ангидрида к его раствору в серной кислоте происходит без нарушения гомогенности.

Свойством непрерывности обладают интенсивные величины (T, P, μ_1, μ_2, ..., μ_n), имеющие одинаковые значения для сосуществующих фаз. Однако такие интенсивные величины, как удельные величины экстенсивных параметров, обладают непрерывностью лишь в пределах существования данной фазы.

Как видно на рис. 6.1, 6.3 и 6.4, температура сосуществования фаз изменяется непрерывно. Эта непрерывность не нарушается и в особых точках *М*, отвечающих недиссоциирующим определенным соединениям.

Из изложенного следует, что приведенная формулировка принципа непрерывности в общем не вызывает возражений. Однако следует отметить, что она не имеет существенного значения для теории фазовых процессов. Принцип непрерывности не позволяет что-либо объяснить или предсказывать. Для того чтобы его применять, уже надо знать, что возможно непрерывное изменение состояния данной системы и что, следовательно, возможны непрерывные изменения ее некоторых свойств. Непрерывность, изображаемая на диаграммах состояния, не имеет самостоятельного значения и отражает лишь то, что было установлено в опыте.

Рассмотренная формулировка принципа непрерывности имеет в виду непрерывность свойств. Между тем принцип непрерывности иногда применяют не к свойствам, а к закономерностям изменений свойств.

Как уже отмечалось, Курнаков распространил принцип непрерывности на определенные соединения и пришел к выводу, что особые точки *М* (рис. 6.3 и 6.4), отвечающие недиссоциирующим определенным соединениям, являются точками пересечения двух ветвей одной и той же кривой.

Возникает вопрос: каков же физический смысл утверждения о том, что особые точки принадлежат двум ветвям одной и той же кривой?

Следует отметить, что этот вопрос никогда не ставился ни в работах Курнакова, ни в работах других авторов [19, 31, 34—37], придерживающихся этого представления. Между тем он является совершенно законным, поскольку речь идет не об абстрактной кривой, а о диаграмме состав—свойство.

Для того чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим кривые ликвидуса ME_1 и ME_2 (рис. 6.3).

Кривая ликвидуса ME_1 изображает зависимость температуры начала кристаллизации твердой фазы АВ из расплава А+АВ от состава жидкой фазы. Кривая ликвидуса ME_2 изображает зависимость температуры начала кристаллизации той же твердой фазы АВ, но из другого расплава В+АВ. Таким образом, кривые ME_1 и ME_2 отвечают процессам кристаллизации одной и той же твердой фазы, образованной недиссоциирующим определенным соединением, из расплавов, имеющих качественно различные химические составы. Специфичность процесса кристаллизации определяется не только природой твердой фазы, но и природой жидкой фазы, из которой выкристаллизовывается твердая фаза. Поэтому, согласно принципу качественного своеобразия химических соединений, процессы кристаллизации АВ

из А+АВ и В+АВ являются различными процессами, которые описываются различными зависимостями температуры кристаллизации от состава жидкой фазы и различными частными уравнениями фаз.

Следовательно, кривые ME_1 и ME_2 различаются по своему физико-химическому смыслу и поэтому являются различными кривыми.

К такому же выводу придем при рассмотрении закономерностей изменения любого другого свойства. В пределах одного качественного химического состава (А+АВ) закономерность изменения данного свойства одна, а в пределах другого качественного состава (В+АВ) — другая. Эти закономерности описываются различными уравнениями. При переходе через состав определенного соединения происходит смена закономерностей.

Таким образом, *при образовании недиссоциирующего определенного соединения непрерывность свойства не нарушается, но характер зависимости свойства от состава изменяется скачком, поскольку скачком изменяется качественный состав раствора или, говоря более общо, закон изменения структуры раствора.*

При этом под структурой подразумевается целый комплекс факторов (род структурных единиц, их пространственное размещение, химические связи и т. д.).

Следует отметить, что процессы диссоциации в молекулярных соединениях, образование дефектов и процессы разупорядочения в немолекулярных определенных соединениях сглаживают скачки в законах изменения структур и свойств.

Согласно изложенному, можно дать следующий ответ на поставленный выше вопрос: *утверждение, что особая точка, принадлежащая диаграмме состав—свойство и отвечающая недиссоциирующему соединению* АВ, *является точкой пересечения двух ветвей одной и той же кривой, равносильно утверждению, что характер зависимости свойства от состава для фаз* А+АВ и В+АВ, *имеющих качественно различные составы, один и тот же.*

Таким образом, толкование особых точек, данное Курнаковым и отстаиваемое другими авторами, основывается на представлении, что при образовании недиссоциирующего соединения нет разрыва не только в свойствах (что с учетом ограничений правильно), но и в характере зависимости свойств от состава (что противоречит принципу качественного своеобразия определенных соединений и является, следовательно, неправильным). В этом и заключается ошибочность толкования особых точек, данного Курнаковым. Она является следствием незаконного распространения принципа непрерывности на закономерности изменения свойств при образовании недиссоциирующих соединений.

§ 3. О принципе соответствия

Принцип соответствия формулируется следующим образом: «каждому комплексу фаз, находящихся в системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ» [19, стр. 517].

Как видно, содержание этого принципа связано с понятием фазы гетерогенной системы. При условии правильного толкования понятия фазы эта *общая формулировка* принципа соответствия является безусловно правильной. Однако его значение в физико-химическом анализе преувеличивается.

Принцип соответствия по существу выражает ту тривиальную мысль, что изображение должно соответствовать изображаемому. Он, следовательно, не выражает какого-то объективного свойства физико-химических систем. В этом его отличие от принципа непрерывности.

Таким образом, *принцип соответствия является чисто геометрическим правилом, служащим для чтения физико-химических диаграмм.*

Для практического анализа диаграмм плавкости принцип соответствия применяется в следующей *частной формулировке*: «... число кривых, из которых состоит диаграмма ликвидуса, равно числу твердых фаз, кристаллизующихся из жидкости, т. е. на диаграмме состояния каждой твердой фазе отвечает своя кривая температур начала кристаллизации» [19, стр. 349].

В такой частной формулировке принцип соответствия используется Курнаковым [20, стр. 44—46, 89, 91, 139] и другими авторами [19, стр. 518—520; 34, стр. 372; 35, стр. 77; 36, стр. 60; 37, стр. 395] с целью геометрического обоснования сингулярных точек физико-химических диаграмм.

При этом утверждается, что «высказанное положение имеет общий характер и вытекает из принципа соответствия» [19, стр. 349] и что оно «следует из чисто геометрических соображений» [19, стр. 396]. Однако можно показать, что это положение не вытекает из общей формулировки принципа соответствия, приведенной в начале параграфа, и что оно является не геометрическим, а физическим правилом, не применимым к гетерогенным системам, в которых образуются недиссоциирующие определенные соединения [21, 22].

Легко заметить, что истолкование частной формулировки принципа соответствия зависит от того, какой смысл вкладывать в понятия фазы и кривой ликвидуса. Понятие фазы было обсуждено ранее. Поэтому остается рассмотреть понятие кривой ликвидуса, непосредственно связанное с понятием фазы.

Обычно кривые ликвидуса кратко определяют как кривые температур начала кристаллизации. Однако это определение кривых ликвидуса является неполным, поскольку оно ничего не говорит о границах кривых, т. е. о том, где они начинаются и

где заканчиваются. Между тем последнее необходимо знать, чтобы разобраться в смысле частной формулировки принципа соответствия.

Ранее было показано, что каждой кривой ликвидуса отвечает свое частное уравнение фазы. Поэтому концы кривой ликвидуса определяются границами применимости соответствующего частного уравнения фазы.

Следовательно, *под кривыми ликвидуса следует понимать ветви диаграммы температур начала кристаллизации, которым отвечают различные частные уравнения фаз.*

Различие частных уравнений фаз, отвечающих различным кривым ликвидуса, может быть двоякого рода. Так, кривым ликвидуса T_AE_1 и E_1M (рис. 6.3) отвечают различные частные уравнения, вытекающие из одного и того же общего уравнения жидкой фазы L_A, в то время как кривым ликвидуса E_1M и ME_2 отвечают различные частные уравнения, вытекающие из различных общих уравнений жидких фаз L_A и L_B. Это обусловлено тем, что кривые ликвидуса T_AE_1 и E_1M отвечают одной и той же жидкой фазе L_A, но различным твердым фазам A и AB, а кривые ликвидуса E_1M и ME_2 — одной и той же твердой фазе AB, но различным жидким фазам L_A и L_B.

Согласно точному определению понятия кривой ликвидуса, частная формулировка принципа соответствия, утверждающая, что твердой фазе отвечает всегда одна кривая ликвидуса, тождественна следующему утверждению: в любой системе каждая твердая фаза может выкристаллизовываться лишь из одной жидкой фазы.

Совершенно очевидно, что это положение имеет физический, а не геометрический смысл, и что оно, следовательно, не может вытекать из геометрического принципа соответствия, который является лишь п р а в и л о м д л я ч т е н и я д и а г р а м м п л а в к о с т и.

Вопрос о том, сколько жидких фаз в рассматриваемой системе может порознь сосуществовать с данной твердой фазой, не может быть решен при помощи геометрического правила, служащего для чтения физико-химических диаграмм. Ответ на этот вопрос может дать только опыт или теория растворов.

Из изложенного следует, что частная формулировка принципа соответствия по своему смыслу не имеет ничего общего с общей формулировкой принципа соответствия. Она содержит не геометрическое, а физическое положение, которое в случае образования недиссоциирующих соединений является неправильным. На диаграмме, изображенной на рис. 6.3, согласно строгому определению понятия кривой ликвидуса, твердой фазе AB отвечает не одна, а две кривые ликвидуса — E_1M и ME_2.

Ошибочность частной формулировки принципа соответствия заключается в утверждении, что твердой фазе на диаграмме состояния отвечает всегда (без исключения) только

одна кривая ликвидуса и что, следовательно, во всех случаях твердая фаза может выкристаллизовываться только из одной жидкой фазы.

В действительности же в случае образования недиссоциирующего соединения, что находит отражение на диаграммах состояния в особой точке M (рис. 6.3 и 6.4), твердая фаза образуется из двух фаз, имеющих качественно различные составы.

Ошибочная формулировка принципа соответствия используется для обоснования понятия сингулярных точек диаграмм систем, в которых образуются недиссоциирующие соединения [20, стр. 44, 91, 139; 19, стр. 396, 518]. Курнаков, анализируя диаграмму, изображенную на рис. 6.3, писал: «Таким образом, здесь одной и той же твердой фазе соединения AB принадлежат две ветви вместо одной, требуемой принципом соответствия (корреляции). Это противоречие вполне устраняется, если допустить, что обе ветви E_1M и ME_2 принадлежат одной и той же кривой и могут быть непрерывным путем переведены друг в друга» [20, стр. 91].

Таково геометрическое обоснование (с помощью принципа соответствия) ошибочного положения о том, что в особой точке пересекаются две ветви одной и той же кривой ликвидуса.

В предшествующем же параграфе было рассмотрено физическое обоснование (с помощью принципа непрерывности) этого ошибочного положения.

§ 4. Об особых точках диаграмм состав—свойство

Существуют два толкования особых точек физико-химических диаграмм систем, в которых образуются жидкие и твердые недиссоциирующие соединения. Одно из них принадлежит Менделееву [38], другое — Курнакову и Жемчужному [32].

Согласно толкованию, данному Курнаковым и Жемчужным, особые точки, отвечающие образованию недиссоциирующих соединений, являются точками пересечения двух ветвей одной и той же кривой ликвидуса или солидуса. Эти точки были названы сингулярными, и их определяют следующим образом: «Сингулярная точка определяется пересечением в вещественном или мнимом узле отдельных ветвей диаграммы, принадлежащих к одной и той же непрерывной кривой. Двумя существенными признаками, совокупность которых определяет логическое содержание этого основного физико-химического понятия, являются: 1) наличие точки пересечения отдельных ветвей, 2) принадлежность этих ветвей к одной непрерывной кривой, выражающей свойства фазы» [20, стр. 48].

На основании соображений, изложенных в предшествующих параграфах, можно сделать следующие выводы относительно понятия сингулярных точек физико-химических диаграмм.

Во-первых, понятие сингулярных точек физико-химических

диаграмм вытекает из ошибочного физического обоснования, не учитывающего качественного изменения состава растворов, в которых образуются недиссоциирующие соединения, и неправильного толкования геометрического принципа соответствия, сводящегося к подмене последнего физическим правилом, не справедливым для систем, в которых образуются недиссоциирующие соединения.

Во-вторых, само понятие сингулярных точек физико-химических диаграмм является ошибочным, поскольку оно основано на отрицании скачка в закономерностях изменения свойств при переходе от одной фазы к другой, имеющей иную химическую природу.

Правильный подход к пониманию особых точек диаграмм состав—свойство, отвечающих недиссоциирующим соединениям, был дан Менделеевым [38].

Согласно Менделееву, особые точки являются признаком образования в растворах недиссоциирующих соединений. Они выступают «с ясностью лишь тогда, когда происходит наиболее индивидуализированное, в химическом смысле, соединение». Менделеев отметил, что «такие соединения при растворах встречаются редко». Причину последнего он видел в диссоциационных явлениях. Менделеев писал: «Если же частицы, раствор дающие, например SO_3 и H_2O, способны давать много разных соединений, тогда сложность явлений растворения станет совершенно понятной и будет ясно, что напрасно искать простоты, проходящей через всю шкалу растворения. Между данными пределами свойства раствора могут выражаться весьма простой функцией от процентного содержания, но так как в других пределах будет функция иной, потому что преобладающие внутри раствора процессы и частицы будут иными (выделено мною. — А. С.), то напрасно будет искать функцию, выражающую всю сумму наблюдаемого... Растворы разбиты, расчленены определенными соединениями, если среди растворов они находятся» [38, стр. 210].

Таким образом, в основе менделеевского понимания особых точек лежат следующие положения:

1) особые точки являются признаками образования в растворах прочных определенных соединений, составы которых подчинены закону кратных отношений;

2) образующиеся в растворах недиссоциирующие соединения разбивают область составов растворов на интервалы, которым отвечают различные «преобладающие внутри растворов процессы и частицы»;

3) кривые свойств растворов являются сложными кривыми в том смысле, что они состоят из разграниченных особыми точками участков, отвечающих различным «преобладающим внутри растворов процессам и частицам».

Таким образом, Менделеев рассматривал особые точки как общие точки различных кривых, изображающих различные зависимости свойств раствора от состава, в которых имеет место переход от одного вида зависимости свойства от состава к другому.

Причиной появления особых точек на диаграммах состав—свойство является переход скачком от одного закона изменения структуры раствора к другому.

Для различных конкретных случаев известны следующие объяснения появления особых точек: а) качественное изменение молекулярного состава [38]; б) переход от изменения состава в одной правильной системе точек к изменению состава в другой правильной системе точек [39]; в) переход от накопления «островков» одной структуры к накоплению «островков» другой структуры [40]; г) переход от накопления связей одного типа к накоплению связей другого типа [41].

Согласно изложенному, *особые точки диаграмм состав—свойство являются точками прекращения различных кривых, изображающих различные зависимости свойств растворов от состава.*

В случае диаграмм плавкости особые точки являются точками прекращения различных кривых ликвидуса и различных кривых солидуса, которым отвечают различные общие уравнения фаз.

Эвтектические точки, в отличие от особых точек диаграмм ликвидуса, являются точками пересечения различных кривых ликвидуса, которым отвечает одно и то же общее уравнение фазы.

ЧАСТЬ 2

ТЕРМОДИНАМИКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ

ОСНОВНЫЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ, ВЫРАЖАЮЩИЕ УСЛОВИЯ ДВУХФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ

§ 1. Вывод обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса

При выводе условий равновесия n-компонентной двухфазной системы в дифференциальной форме первоначально предположим, что в системе не протекают обратимые химические реакции и что сосуществующие фазы настолько велики, что можно пренебрегать поверхностными явлениями. Кроме того, предположим, что если внешнее поле и существует, то оно постоянно.

Тогда n-компонентная двухфазная система, находящаяся в состоянии равновесия, должна удовлетворять условиям

$$\left.\begin{aligned} T^{(1)} &= T^{(2)}, \\ P^{(1)} &= P^{(2)}, \\ \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)}, \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)}, \\ &\cdots\cdots \\ \mu_n^{(1)} &= \mu_n^{(2)}. \end{aligned}\right\} \quad (8,1)$$

Если состояние системы изменить бесконечно мало, то величины P, T, μ_1, μ_2, ..., μ_n примут значения $P+dP$, $T+dT$, $\mu_1+d\mu_1$, ..., $\mu_n+d\mu_n$. Для того чтобы при этом равновесие между фазами не нарушилось, необходимо выполнение условий

$$\left.\begin{aligned} dT^{(1)} &= dT^{(2)}, \\ dP^{(1)} &= dP^{(2)}, \\ d\mu_1^{(1)} &= d\mu_1^{(2)}, \\ &\cdots\cdots \\ d\mu_n^{(1)} &= d\mu_n^{(2)}. \end{aligned}\right\} \quad (8,2)$$

Уравнения (8,2) выражают условие равновесия рассматриваемой системы в дифференциальном виде.

В качестве параметров состояния удобно избрать давление, температуру и молярные доли компонентов в сосуществующих фазах. Эти параметры легко определяются и могут изменяться по желанию экспериментатора.

Математически было бы удобнее взять в качестве параметров состояния величины P, T, μ_1, μ_2, ..., μ_n, которые имеют одинаковые значения в сосуществующих фазах. Однако уравнения, выраженные через указанные переменные, обладают тем существенным недостатком, что их трудно применять для анализа конкретных систем. Это объясняется тем, что химические потенциалы не только практически невозможно изменять по желанию, но даже не всегда удается определить их изменения экспериментальным путем.

Так как

$$\zeta=\zeta(P,\ T,\ x_1,\ \dots,\ x_{n-1}), \tag{8,3}$$

то

$$d\zeta=-\eta dT+VdP+\sum_{i=1}^{n-1}\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)_{P,\ T,\ x_k}dx_i. \tag{8,4}$$

С другой стороны, согласно уравнению (1,5), для одного моля смеси

$$d\zeta=-\eta dT+VdP+\sum_{i=1}^{n}\mu_i dx_i. \tag{8,5}$$

Так как

$$dx_n=-\sum_{i=1}^{n-1}dx_i, \tag{8,6}$$

то уравнение (8,5) можно записать следующим образом:

$$d\zeta=-\eta dT+VdP+\sum_{i=1}^{n-1}(\mu_i-\mu_n)\,dx_i. \tag{8,7}$$

Сравнение уравнений (8,4) и (8,7) дает

$$\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)_{P,\ T,\ x_k}=\mu_i-\mu_n. \tag{8,8}$$

Аналогичные выражения можно получить для других термодинамических потенциалов:

$$\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial x_i}\right)_{\eta,\ V,\ x_k}=\mu_i-\mu_n, \tag{8,9}$$

$$\left(\frac{\partial\varkappa}{\partial x_i}\right)_{\eta,\ P,\ x_k}=\mu_i-\mu_n, \tag{8,10}$$

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial x_i}\right)_{T,\ V,\ x_k}=\mu_i-\mu_n. \tag{8,11}$$

Так как

$$\zeta=\sum_{i=1}^{n}x_i\mu_i \tag{8,12}$$

и

$$x_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i, \tag{8,13}$$

то

$$\zeta = \sum_{i=1}^{n-1} (\mu_i - \mu_n)\, x_i + \mu_n =$$

$$= \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_i}\right)_{P,\,T,\,x_k} x_i + \mu_n. \tag{8,14}$$

Отсюда находим

$$\mu_n = \zeta - \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_i}\right)_{P,\,T,\,x_k} x_i. \tag{8,15}$$

Из уравнений (8,8) и (8,15) следует

$$\mu_i = \zeta - \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_i}\right)_{P,\,T,\,x_k} x_i + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_i}\right)_{P,\,T,\,x_k}. \tag{8,16}$$

Продифференцировав уравнения (8,15) и (8,16) и подставив из выражения (8,4) значение $d\zeta$, получим соответственно

$$d\mu_n = -\eta dT + VdP - \sum_{i=1}^{n-1} x_i d\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_i}\right)_{P,\,T,\,x_k} \tag{8,17}$$

и

$$d\mu_i = -\eta dT + VdP - \sum_{i=1}^{n-1} x_i d\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_i}\right)_{P,\,T,\,x_k} + d\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_i}\right)_{P,\,T,\,x_k}. \tag{8,18}$$

Так как ζ-потенциал является характеристической функцией переменных P, T, x_1, x_2, ... , x_{n-1}, то выражения (8,17) и (8,18) устанавливают связь между химическими потенциалами и указанными переменными.

Согласно уравнениям (8,1) и (8,8) и условию равновесного протекания двухфазного процесса (8,2), справедливо

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_i}\right)^{(1)}_{P,\,T,\,x_k} = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_i}\right)^{(2)}_{P,\,T,\,x_k} \tag{8,19}$$

и

$$d\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_i}\right)^{(1)}_{P,\,T,\,x_k} = d\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_i}\right)^{(2)}_{P,\,T,\,x_k}, \tag{8,20}$$

где $i = 1, 2, \ldots, n-1$.

Так как, согласно уравнению (8,2), дифференциалы химических потенциалов всех компонентов имеют одинаковые зна-

чения для сосуществующих фаз, то соотношения (8,17) и (8,18), согласно зависимостям (8,20), позволяют вывести уравнение

$$(V^{(2)}-V^{(1)})\,dP=(\eta^{(2)}-\eta^{(1)})\,dT+\sum_{i=1}^{n-1}(x_i^{(2)}-x_i^{(1)})\,d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)_{P,\,T,\,x_k}. \tag{8,21}$$

Согласно выводу, дифференциал $d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)_{P,\,T,\,x_k}$ может быть отнесен как к первой, так и ко второй фазам. В соответствии с этим дифференцирование при записи указанного дифференциала в развернутом виде должно производиться по переменным состояния первой или второй фаз. Так как производные $\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)_{P,\,T,\,x_k}$ для каждой фазы имеют свой вид функциональной зависимости от параметров состояния фазы, то из формулы (8,21) вытекают два независимых дифференциальных уравнения.

Легко заметить, что подобное представление в развернутом виде любого из n последних уравнений системы (8,2) с помощью выражений (8,17) и (8,18) приводит к соотношению (8,21). Недостающие $(n-2)$ уравнения будут вида (8,20), так как они получены также в результате применения условий равновесия (8,2).

Таким образом, условия равновесия многокомпонентной двухфазной системы будут выражаться следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\left.\begin{aligned}
(V^{(2)}-V^{(1)})\,dP&=(\eta^{(2)}-\eta^{(1)})\,dT+\sum_{i=1}^{n-1}(x_i^{(2)}-x_i^{(1)})\,d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)^{(1)},\\
(V^{(2)}-V^{(1)})\,dP&=(\eta^{(2)}-\eta^{(1)})\,dT+\sum_{i=1}^{n-1}(x_i^{(2)}-x_i^{(1)})\,d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)^{(2)},\\
d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)^{(1)}&=d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)^{(2)}.
\end{aligned}\right\} \tag{8,22}$$

В последних уравнениях i принимает значения от 1 до $(n-1)$, кроме $i=s$, где s — номер лишнего уравнения.

Если уравнение

$$d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_s}\right)^{(1)}=d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_s}\right)^{(2)} \tag{8,23}$$

является лишним, то оно должно вытекать из уравнений (8,22).

Действительно, из первых двух уравнений системы (8,22) следует

$$\sum_{i=1}^{n-1}(x_i^{(2)}-x_i^{(1)})\left[d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)^{(2)}-d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)^{(1)}\right]=0. \tag{8,24}$$

Но, согласно последним $(n-2)$ уравнениям системы (8,22), выражение (8,24) переходит в следующее:

$$\left(x_s^{(2)} - x_s^{(1)}\right)\left[d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_s}\right)^{(2)} - d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_s}\right)^{(1)}\right] = 0. \qquad (8,25)$$

Однако так как в общем случае составы сосуществующих фаз различны $\left(x_s^{(2)} \neq x_s^{(1)}\right)$, то из уравнения (8,25) вытекает (8,23).

Так как

$$d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)_{P,\,T,\,x_k} = -\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_i}\right)_{P,\,T,\,x_k} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_{P,\,T,\,x_k} dP + D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)_{P,\,T,\,x_k}, \qquad (8,26)$$

где

$$D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)_{P,\,T,\,x_k} \equiv \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial^2\zeta}{\partial x_i \partial x_k} dx_k \qquad (8,27)$$

— дифференциал по составу, то последние $(n-2)$ уравнения системы (8,22) можно записать в развернутом виде следующим образом:

$$\left[\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_i}\right)^{(2)} - \left(\frac{\partial\eta}{\partial x_i}\right)^{(1)}\right] dT - \left[\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)^{(2)} - \left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)^{(1)}\right] dP -$$
$$- D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)^{(2)} + D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)^{(1)} = 0. \qquad (8,28)$$

Преобразуем множители при дифференциалах давления и температуры.

Как известно,

$$\left(\frac{\partial\eta}{x_i}\right)^{(2)} - \left(\frac{\partial\eta}{\partial x_i}\right)^{(1)} = \left(\eta_i^{(2)} - \eta_i^{(1)}\right) - \left(\eta_n^{(2)} - \eta_n^{(1)}\right) = \frac{L_i - L_n}{T}, \qquad (8,29)$$

где

$$\begin{aligned} L_i &\equiv T\left(\eta_i^{(2)} - \eta_i^{(1)}\right), \\ L_n &\equiv T\left(\eta_n^{(2)} - \eta_n^{(1)}\right). \end{aligned} \qquad (8,30)$$

Здесь $\eta_i^{(1)}$, $\eta_i^{(2)}$, $\eta_n^{(1)}$ и $\eta_n^{(2)}$ — парциальные молярные энтропии i-го и n-го компонентов в 1-й и 2-й фазах; L_i и L_n — парциальные молярные теплоты перехода i-го и n-го компонентов из 1-й фазы во 2-ю.

Далее имеем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)^{(2)} - \left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)^{(1)} = \left(V_i^{(2)} - V_i^{(1)}\right) - \left(V_n^{(2)} - V_n^{(1)}\right) = \Delta V_i - \Delta V_n, \qquad (8,31)$$

где

$$\left.\begin{aligned} \Delta V_i &\equiv V_i^{(2)} - V_i^{(1)}, \\ \Delta V_n &\equiv V_n^{(2)} - V_n^{(1)} \end{aligned}\right\} \qquad (8,32)$$

и $V_i^{(1)}$, $V_i^{(2)}$, $V_n^{(1)}$ и $V_n^{(2)}$ — парциальные молярные объемы.

Согласно формулам (8,26)—(8,32), систему дифференциальных уравнений (8,22) можно записать следующим образом:

$$\left.\begin{aligned}
&\left[V^{(2)}-V^{(1)}-\sum_{l=1}^{n-1}(x_l^{(2)}-x_l^{(1)})\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)^{(1)}\right]dP=\\
&=\left[\eta^{(2)}-\eta^{(1)}-\sum_{l=1}^{n-1}(x_i^{(2)}-x_i^{(1)})\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_i}\right)^{(1)}\right]dT+\\
&+\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{k=1}^{n-1}(x_i^{(2)}-x_i^{(1)})\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_i\,\partial x_k}\right)^{(1)}dx_k^{(1)},\\
&\left[V^{(2)}-V^{(1)}-\sum_{i=1}^{n-1}(x_i^{(2)}-x_i^{(1)})\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)^{(2)}\right]dP=\\
&=\left[\eta^{(2)}-\eta^{(1)}-\sum_{i=1}^{n-1}(x_i^{(2}-x_i^{(1)})\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_i}\right)^{(2)}\right]dT+\\
&+\sum_{l=1}^{n-1}\sum_{k=1}^{n-1}(x_i^{(2)}-x_i^{(1)})\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_i\,\partial x_k}\right)^{(2)}dx_k^{(2)},\\
&\frac{L_i-L_n}{T}dT+(\Delta V_n-\Delta V_i)dP-D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)^{(2)}+\\
&\qquad\qquad+D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)^{(1)}=0,
\end{aligned}\right\}\qquad(8{,}33)$$

где $i=1,\ldots,s-1,s+1,\ldots,n-1$; s—номер лишнего уравнения.

Первые два дифференциальных уравнения системы (8,33) в дальнейшем будут называться *обобщенными дифференциальными уравнениями Ван-дер-Ваальса* [42]. Последние $(n-2)$ уравнения назовем *дополнительными условиями равновесия.*

Так как первые два дифференциальных уравнения получены путем применения всех уравнений условий равновесия (8,2), а каждое из $(n-2)$ последних уравнений получено путем применения лишь двух уравнений для химических потенциалов i-го и n-го компонентов ((8,15) и (8,16)), то первые два уравнения являются более общими и сильными в раскрытии термодинамических закономерностей, чем дополнительные условия.

Из первых двух уравнений системы (8,33) получаем для однокомпонентной двухфазной системы

$$(V^{(2)}-V^{(1)})\,dP=(\eta^{(2)}-\eta^{(1)})\,dT \qquad (8{,}34)$$

и для двухкомпонентной двухфазной системы

$$\left[V^{(2)}-V^{(1)}-(x^{(2)}-x^{(1)})\frac{\partial V}{\partial x}\right]dP=$$
$$=\left[\eta^{(2)}-\eta^{(1)}-\left(x^{(2)}-x^{(1)}\right)\frac{\partial\eta}{\partial x}\right]dT+\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\left(x^{(2)}-x^{(1)}\right)dx. \qquad (8{,}35)$$

Как известно, выражение (8,34) является *уравнением Клаузиуса.*

Дифференциальное уравнение (8,35) было выведено Ван-дер-Ваальсом и положено в основу термодинамической теории двухкомпонентных двухфазных систем [2]. Стоящие в нем производные $\frac{\partial V}{\partial x}$, $\frac{\partial \eta}{\partial x}$, $\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}$ и дифференциал dx должны относиться или к 1-й, или ко 2-й фазе.

Таким образом, выведенные дифференциальные уравнения являются обобщением уравнения Клаузиуса для однокомпонентных систем и уравнения Ван-дер-Ваальса для двухкомпонентных систем.

Система дифференциальных уравнений (8,33) положена в основу термодинамической теории многокомпонентных двухфазных и многофазных систем, которая будет рассмотрена ниже.

§ 2. Об условиях равновесия систем, в которых протекают обратимые химические реакции

Вопрос об условиях равновесия гетерогенных систем, в которых протекают обратимые химические реакции, в общем виде уже обсуждался. Было показано, что в таких случаях гетерогенные системы должны удовлетворять не только условиям равновесия между фазами (2,13), но и условиям равновесного протекания химических реакций (2,18).

В предшествующем параграфе условия равновесия n-компонентных двухфазных систем были представлены в развернутом виде в системе координат: давление, температура и молярные доли. Уравнения (8,33) выводились в предположении, что в гетерогенной системе отсутствуют химические превращения. Поэтому существенный интерес представляет вопрос о том, каков вид уравнений (8,33) для систем с химическими превращениями.

В основу вывода системы уравнений (8,33) были положены условия равновесия (8,2) и фундаментальное уравнение (8,4). Так как условия (8,2) справедливы для любых систем с химическими превращениями и без них, то для ответа на поставленный вопрос необходимо обратиться к фундаментальным уравнениям фаз, в которых протекают обратимые химические реакции.

Допустим, что в качестве исходных веществ были взяты вещества A_1, A_2, ..., A_n и притом в таких количествах x'_1, x'_2, ..., x'_n, что удовлетворяется условие

$$\sum_{i=1}^{n} x'_i = 1. \tag{8,36}$$

Величины x'_1, x'_2, ..., x'_n, характеризующие состав рассматриваемой фазы в момент смешения, назовем *брутто-*

молярными долями. Фаза имела бы такой состав, если бы смешиваемые вещества не реагировали между собою.

Предположим, что в смеси протекает k обратимых реакций, в результате чего образуется s новых веществ: A_{n+1}, A_{n+2}, ..., A_{n+s}.

Пусть m_1, m_2, ..., m_{n+s} — истинные числа молей веществ в смеси после установления в ней химического равновесия.

Значения величин m_1, m_2, ..., m_n для тех исходных веществ, которые принимают участие в химических реакциях, отличны от значений соответствующих величин x_1, x_2, ..., x_n. Сумма величин m_1, m_2, ..., m_{n+s}, вообще говоря, не равна единице.

Запишем уравнения реакций следующим образом:

$$\sum_{i=1}^{n+s} \nu_i^{(j)} A_i = 0, \tag{8,37}$$

где $j = 1, 2, \ldots, k$. Здесь A_i — молекулярный вес i-го вещества. Обозначим химическую переменную j-й реакции буквой $\lambda^{(j)}$.

Тогда можно написать для исходных веществ

$$dm_i = \sum_{j=1}^{k} \nu_i^{(j)} d\lambda^{(j)} + dx_i', \tag{8,38}$$

где $i = 1, 2, \ldots, n$.

Для образовавшихся s веществ справедливо

$$dm_{n+p} = \sum_{j=1}^{k} \nu_{n+p}^{(j)} d\lambda^{(j)}, \tag{8,39}$$

где $p = 1, 2, \ldots, s$.

Если левые и правые части формул (8,38) и (8,39) умножить на молекулярные веса A_i и A_{n+p} соответственно и просуммировать, то получим

$$dg = \sum_{i=1}^{n+s} A_i\, dm_i = \sum_{j=1}^{k} d\lambda^{(j)} \sum_{i=1}^{n+s} \nu_i^{(j)} A_i + \sum_{i=1}^{n} A_i\, dx_i'$$

и, согласно уравнению (8,37),

$$dg = \sum_{i=1}^{n} A_i\, dx_i', \tag{8,40}$$

где g — масса фазы, выраженная в весовых единицах.

Найдем теперь dm — изменение общего числа молей веществ в фазе. Для этого просуммируем уравнения (8,38) и (8,39) по всем веществам

$$dm = \sum_{j=1}^{k} d\lambda^{(j)} \sum_{i=1}^{n+s} \nu_i^{(j)} + \sum_{i=1}^{n} dx_i'.$$

Согласно условию (8,36), справедливо

$$dm = \sum_{j=1}^{k} d\lambda^{(j)} \sum_{i=1}^{n+s} \nu_i^{(j)}. \qquad (8,41)$$

Как видно из уравнений (8,40) и (8,41), масса фазы, полученной смешением одного моля исходных веществ, изменяется при изменении брутто-состава, а число молей содержащихся в ней веществ изменяется в результате протекания химических реакций.

Для рассматриваемой фазы будет справедливо следующее фундаментальное уравнение:

$$d\zeta = -\eta\, dT + V\, dP + \sum_{i=1}^{n+s} \mu_i\, dm_i. \qquad (8,42)$$

С учетом уравнений (8,38) и (8,39) фундаментальное уравнение можно записать следующим образом:

$$d\zeta = -\eta\, dT + V dP + \sum_{j=1}^{k} d\lambda^{(j)} \sum_{i=1}^{n+s} \nu_i^{(j)} \mu_i + \sum_{i=1}^{n} \mu_i\, dx_i'.$$

Согласно условию химического равновесия, имеем

$$\left(\frac{d\zeta}{d\lambda^{(j)}}\right)_{P,\, T,\, x_i'} = \sum_{i=1}^{n+s} \nu_i^{(j)} \mu_i = 0, \qquad (8,43)$$

где $j = 1, 2, \ldots, k$.

Таким образом, для рассматриваемой фазы справедливо

$$d\zeta = -\eta\, dT + V\, dP + \sum_{i=1}^{n} \mu_i\, dx_i'. \qquad (8,44)$$

Здесь экстенсивные величины ζ, η и V относятся к тому количеству рассматриваемой фазы, которое получено из одного моля исходных веществ. Величина μ_i является истинным молярным химическим потенциалом.

Как уже отмечалось, величина x_i' описывает брутто-состав смеси.

Сравнение фундаментальных уравнений (8,5) и (8,44) показывает, что они имеют один и тот же вид, но различаются по смыслу входящих в них величин.

Отсюда следует, что система уравнений (8,33) имеет тот же вид и для гетерогенных равновесий, сопровождаемых обратимыми химическими реакциями. Однако смысл величин, входящих в эти уравнения, согласно изложенному, уже иной. В частности, в них фигурируют не истинные, а брутто-молярные доли.

Использование брутто-молярных долей приводит к уравнениям, которые внешне не учитывают химическую специфику гетерогенных систем и описывают последние лишь чисто количественно. В скрытой форме эта специфика учитывается множителями в уравнениях (8,33). Так как лишь в редких случаях точно известны протекающие в системе химические процессы, то именно благодаря использованию брутто-молярных долей становится возможным записать уравнения (8,33) для систем с химическими превращениями.

§ 3. Учет поверхности раздела между сосуществующими фазами

Система уравнений (8,33) была выведена в предположении, что сосуществующие фазы имеют макроскопические размеры и что поэтому можно пренебрегать поверхностными явлениями.

Однако можно показать [26], что выведенные уравнения сохраняют свою силу и при учете поверхностных явлений.

Поскольку рассматривается сосуществование двух фаз макроскопических размеров, то поверхность раздела можно считать плоской. Под поверхностью раздела подразумевается неоднородная пленка, разделяющая сосуществующие фазы [1].

С учетом плоской поверхности раздела условия равновесия запишутся следующим образом:

$$\left.\begin{array}{l} dT^{(1)} = dT^{(2)} = dT^{(s)}, \\ dP^{(1)} = dP^{(2)} = dP^{(s)}, \\ d\mu_1^{(1)} = d\mu_1^{(2)} = d\mu_1^{(s)}, \\ \dots\dots\dots\dots \\ d\mu_n^{(1)} = d\mu_n^{(2)} = d\mu_n^{(s)}, \end{array}\right\} \qquad (8,45)$$

где величины с верхним индексом s относятся к поверхностному слою.

Тогда с учетом уравнений (8,45) из фундаментального уравнения Гиббса для поверхностного слоя можно получить два независимых уравнения

$$\begin{array}{l} S d\sigma = -\eta^{(s)} dT + V^{(s)} dP - \sum_{i=1}^{n} x_i^{(s)} d\mu_i^{(1)}, \\ S d\sigma = -\eta^{(s)} dT + V^{(s)} dP - \sum_{i=1}^{n} x_i^{(s)} d\mu_i^{(2)}, \end{array} \qquad (8,46)$$

где σ — поверхностное натяжение, S — площадь поверхности.

Независимость этих уравнений вытекает из того обстоятельства, что для различных фаз химические потенциалы по-разному зависят от параметров состояния.

Применяя к уравнениям (8,46) формулы (8,17) и (8,18), получим

$$\left.\begin{aligned} Sd\sigma &= \left(\eta^{(1)} - \eta^{(s)}\right) dT - \left(V^{(1)} - V^{(s)}\right) dP + \\ &\quad + \sum_{i=1}^{n-1} \left(x_i^{(1)} - x_i^{(s)}\right) d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right), \\ Sd\sigma &= \left(\eta^{(2)} - \eta^{(s)}\right) dT - \left(V^{(2)} - V^{(s)}\right) dP + \\ &\quad + \sum_{i=1}^{n-1} \left(x_i^{(2)} - x_i^{(s)}\right) d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right). \end{aligned}\right\} \tag{8,47}$$

Легко заметить, что путем исключения $d\sigma$ из уравнений (8,47) можно получить первые два уравнения системы (8,22).

Следовательно, система уравнений (8,22) и вытекающая из нее система уравнений (8,33) являются совершенно строгими.

§ 4. Физический смысл множителей в обобщенном дифференциальном уравнении Ван-дер-Ваальса

Вскроем физический смысл множителей при дифференциалах давления, температуры и молярных долей в обобщенных уравнениях Ван-дер-Ваальса системы (8,33).

Для этого рассмотрим такой способ изменения состава, при котором конечное количество одной фазы смешивается с бесконечно малым количеством другой фазы. При этом имеются в виду сосуществующие фазы.

Очевидно, что точка, отвечающая на диаграмме составов составу той фазы, в которую вводится бесконечно малое количество сосуществующей с ней фазы, будет смещаться по ноде в направлении точки состава другой фазы. Условимся за положительное направление изменения состава фазы считать такое, при котором фигуративная точка одной фазы сдвигается в направлении фигуративной точки сосуществующей фазы.

В первую очередь выясним физический смысл множителей при дифференциалах давления и температуры в первом обобщенном уравнении Ван-дер-Ваальса системы (8,33).

Пусть $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \ldots, x_{n-1}^{(1)}$ и $x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, \ldots, x_{n-1}^{(2)}$ — значения молярных долей в сосуществующих 1-й и 2-й фазах до смешения. После смешения одного моля 1-й фазы с $dm^{(2)}$ молями 2-й фазы молярные доли в 1-й фазе примут значения

$$x_i' = \frac{x_i^{(1)} + x_i^{(2)} dm^{(2)}}{1 + dm^{(2)}}. \tag{8,48}$$

С учетом бесконечно малой величины первого порядка получим

$$x_i' = x_i^{(1)} + \left(x_i^{(2)} - x_i^{(1)}\right) dm^{(2)}$$

или

$$dx_i^{(1)} = x_i' - x_i^{(1)} = \left(x_i^{(2)} - x_i^{(1)}\right) dm^{(2)}, \qquad (8,49)$$

где $i = 1, 2, \ldots, n-1$.

Формулы (8,49) описывают изменение состава 1-й фазы при смешении одного моля этой фазы с бесконечно малым количеством 2-й фазы, или, что то же самое, при смешении бесконечно большого количества 1-й фазы с одним молем 2-й фазы. Иначе говоря, они описывают изменение состава фазы в результате фазового процесса.

Эти уравнения лежат в основе теории так называемых открытых фазовых процессов (процессов однократного испарения, кристаллизации и др.) и впоследствии явятся предметом особого обсуждения.

Величина $dm^{(2)}$ в уравнениях (8,49) положительна, если бесконечно малое количество 2-й фазы вводится в 1-ю фазу, и отрицательна для обратного процесса.

Возьмем $(1 + dm^{(2)})$ молей 1-й фазы с молярным объемом V' и при изотермо-изобарических условиях дадим образоваться одному молю 1-й фазы с молярным объемом $V^{(1)}$ и $dm^{(2)}$ молям 2-й фазы с молярным объемом $V^{(2)}$.

Тогда $(1 + dm^{(2)})\, V'$ — начальная величина объема, а $(V^{(1)} + V^{(2)} dm^{(2)})$ — конечная величина объема.

Поэтому приращение объема в результате указанного процесса равно

$$dV = \left(V^{(1)} + V^{(2)} dm^{(2)}\right) - \left(1 + dm^{(2)}\right) V'. \qquad (8,50)$$

Так как для изотермо-изобарических условий справедливо

$$V' = V^{(1)} + \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)^{(1)}_{P,\, T,\, x_k} \left(x_i' - x_i^{(1)}\right) + \ldots,$$

то, согласно формулам (8,49), получаем

$$V' = V^{(1)} + dm^{(2)} \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)^{(1)}_{P,\, T,\, x_k} \left(x_i^{(2)} - x_i^{(1)}\right) + \ldots \qquad (8,51)$$

Из равенства (8,50) с учетом выражения (8,51) следует

$$V^{(12)} \equiv \left(\frac{dV}{dm^{(2)}}\right)_{P,\, T} = V^{(2)} - V^{(1)} - \sum_{i=1}^{n-1} \left(x_i^{(2)} - x_i^{(1)}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)^{(1)}_{P,\, T,\, x_k}. \qquad (8,52)$$

Аналогичным образом можно получить выражение для изменения энтропии в результате рассматриваемого процесса:

$$\eta^{(12)} \equiv \left(\frac{d\eta}{dm^{(2)}}\right)_{P,\, T} = \eta^{(2)} - \eta^{(1)} - \sum_{i=1}^{n-1} \left(x_i^{(2)} - x_i^{(1)}\right) \left(\frac{\partial \eta}{\partial x_i}\right)^{(1)}_{P,\, T,\, x_k}. \qquad (8,53а)$$

Сравнение выражений (8,52) и (8,53а) с первым уравнением системы (8,33) показывает, что величины $V^{(12)}$ и $\eta^{(12)}$ являются множителями при дифференциалах давления и температуры.

Величины $V^{(12)}$ и $\eta^{(12)}$ являются изменениями объема и энтропии двухфазной системы при изотермо-изобарическом образовании одного моля 2-й фазы из бесконечно большого количества 1-й фазы.

Величина

$$Q^{(12)} \equiv T\eta^{(12)} \tag{8,53б}$$

является теплотой образования одного моля 2-й фазы из бесконечно большого количества 1-й фазы при изотермо-изобарических условиях.

Таким образом, $Q^{(12)}$ является *дифференциальной молярной теплотой образования 2-й фазы из 1-й.*

Вскроем теперь физический смысл множителей при дифференциалах молярных долей в первом обобщенном уравнении Ван-дер-Ваальса системы (8,33).

Пусть $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_k}\right)^{(1)}$ — значение производной для 1-й фазы до смешения одного моля ее с $dm^{(2)}$ молями 2-й фазы, а $\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_k}\right)'$ — значение производной после смешения.

Тогда, согласно формулам (8,49), при постоянстве давления и температуры справедливо

$$\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_k}\right)' = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_k}\right)^{(1)} + dm^{(2)} \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_i \, \partial x_k}\right)^{(1)} (x_i^{(2)} - x_i^{(1)}) + \ldots \tag{8,54}$$

Отсюда следует

$$\left[\frac{d\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_k}\right)^{(1)}}{dm^{(2)}}\right]_{P,\,T} = \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_i \, \partial x_k}\right)^{(1)} (x_i^{(2)} - x_i^{(1)}). \tag{8,55}$$

Если учесть формулу (8,8), то справедливо

$$\varphi_k^{(12)} \equiv \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_i \, \partial x_k}\right)^{(1)} (x_i^{(2)} - x_i^{(1)}) = y_k^{(1)} - y_n^{(1)}, \tag{8,56}$$

где

$$\left.\begin{aligned} y_k^{(1)} &\equiv \left(\frac{d\mu_k^{(1)}}{dm^{(2)}}\right)_{P,\,T}, \\ y_n^{(1)} &\equiv \left(\frac{d\mu_n^{(1)}}{dm^{(2)}}\right)_{P,\,T}. \end{aligned}\right\} \tag{8,57}$$

Величину $y_k^{(1)}$ назовем *фазовым эффектом* для k-го компонента в 1-й фазе.

Фазовые эффекты характеризуют влияние изотермо-изобарического изменения состава фазы в результате фазового процесса (при движении точки состава по ноде) на химические потенциалы компонентов в данной фазе.

В случае многокомпонентных систем ($n \geqslant 3$) существует бесчисленное множество способов изменения состава. Каждому способу изменения состава фазы будет отвечать особый характер изменения химических потенциалов. Невозможно говорить вообще о влиянии изменения состава на химические потенциалы. Этот вопрос следует обсуждать особо для каждого конкретного способа изменения состава.

Производные химических потенциалов по составу характеризуют *эффекты всаливания и высаливания*. В силу изложенного имеет смысл говорить о них не вообще, а только в связи с определенными конкретными способами изменения состава многокомпонентной фазы.

Фазовые эффекты являются мерами эффектов всаливания и высаливания при изменении состава фаз в результате фазовых процессов (по нодам).

Знаки фазовых эффектов и их приближенные значения могут быть установлены с помощью обычных методов определения приращений химических потенциалов (по давлению пара, методом э. д. с. и т. д.).

Следует подчеркнуть, что фазовые эффекты, согласно уравнениям (8,57), имеют характер частных производных в том смысле, что они находятся при условиях, несовместимых с условиями сосуществования фаз. Действительно, при изотермо-изобарическом изменении состава по нодам затрачивается $n+1$ степеней свободы, в то время как n-компонентная двухфазная система имеет n степеней свободы.

Аналогичный физический смысл имеют множители при дифференциалах переменных во втором уравнении системы (8,33), записанном в переменных состава второй фазы. Для того чтобы вскрыть физический смысл этих множителей, необходимо рассмотреть изотермо-изобарический процесс образования $dm^{(1)}$ молей 1-й фазы из $1+dm^{(1)}$ молей 2-й фазы.

При этом состав 2-й фазы будет изменяться согласно уравнениям

$$dx_i^{(2)} = dm^{(1)}\left(x_i^{(1)} - x_i^{(2)}\right), \tag{8,58}$$

где $i = 1, 2, \ldots, n-1$.

Аналогично предшествующему случаю можно показать, что справедливо

$$V^{(21)} \equiv \left(\frac{dV}{dm^{(1)}}\right)_{P,\,T} = V^{(1)} - V^{(2)} - \sum_{i=1}^{n-1}\left(x_i^{(1)} - x_i^{(2)}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)^{(2)}_{P,\,T,\,x_k}, \tag{8,59}$$

$$\eta^{(21)} \equiv \left(\frac{d\eta}{dm^{(1)}}\right)_{P,\ T} = \eta^{(1)} - \eta^{(2)} - \sum_{i=1}^{n-1} \left(x_i^{(1)} - x_i^{(2)}\right) \left(\frac{\partial \eta}{\partial x_i}\right)^{(2)}_{P,\ T,\ x_k}, \quad (8,60)$$

$$\left[\frac{d\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_k}\right)^{(2)}}{dm^{(1)}}\right]_{P,\ T} = \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_i\, \partial x_k}\right)^{(2)} \left(x_i^{(1)} - x_i^{(2)}\right) = y_k^{(2)} - y_n^{(2)}, \quad (8,61)$$

где

$$\left.\begin{aligned} y_k^{(2)} &\equiv \left(\frac{d\mu_k^{(2)}}{dm^{(1)}}\right)_{P,\ T}, \\ y_n^{(2)} &\equiv \left(\frac{d\mu_n^{(2)}}{dm^{(1)}}\right)_{P,\ T}. \end{aligned}\right\} \quad (8,62)$$

Величины $V^{(21)}$ и $\eta^{(21)}$ являются изменениями объема и энтропии двухфазной системы при изотермо-изобарическом образовании одного моля 1-й фазы из бесконечно большого количества 2-й фазы.

Величина

$$Q^{(21)} \equiv T\eta^{(21)} \quad (8,63)$$

является *дифференциальной молярной теплотой образования 1-й фазы из 2-й.*

В случае двухфазных систем раствор (1-я фаза)—пар (2-я фаза) величина $Q^{(12)}$ является дифференциальной молярной теплотой испарения, а величина $Q^{(21)}$—дифференциальной молярной теплотой конденсации. В случае систем твердая фаза (1-я) — жидкая фаза (2-я) величины $Q^{(12)}$ и $Q^{(21)}$ являются соответственно дифференциальными молярными теплотами плавления и кристаллизации.

Следует подчеркнуть, что величины $Q^{(12)}$ и $Q^{(21)}$, $V^{(12)}$ и $V^{(21)}$, вообще говоря, не равны по абсолютной величине. Это следует из сравнения формул (8,52) и (8,59), (8,53а) и (8,60). Равенства

$$\left.\begin{aligned} Q^{(12)} &= -Q^{(21)}, \\ V^{(12)} &= -V^{(21)} \end{aligned}\right\} \quad (8,64)$$

выполняются только для однокомпонентных систем и для многокомпонентных систем, фазы которых имеют одинаковые составы (например, азеотропы, конгруэнтно плавящиеся соединения).

Таким образом, теплота испарения многокомпонентного раствора не равна по абсолютной величине теплоте конденсации, а теплота плавления не равна по абсолютной величине теплоте кристаллизации. Это объясняется тем, что величины $Q^{(12)}$ и $Q^{(21)}$, $V^{(12)}$ и $V^{(21)}$ отвечают процессам, которые по

отношению друг к другу не являются обратными. Указанные величины относятся к процессам, которые имеют одно и то же исходное состояние, но различные конечные состояния.

§ 5. Различные формы записи обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса

При обсуждении термодинамической теории n-компонентных двухфазных систем полезно иметь различные формы записи обобщенных дифференциальных уравнений системы (8,33).

Согласно уравнениям (8,52) и (8,53), (8,59) и (8,60), первые два уравнения системы (8,33) можно представить следующим образом:

$$V^{(12)}dP = \eta^{(12)}dT + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{k=1}^{n-1}(x_i^{(2)} - x_i^{(1)})\zeta_{ik}^{(1)}dx_k^{(1)}, \qquad (8,65)$$

$$V^{(21)}dP = \eta^{(21)}dT + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{k=1}^{n-1}(x_i^{(1)} - x_i^{(2)})\zeta_{ik}^{(2)}dx_k^{(2)}, \qquad (8,66)$$

или, согласно уравнению (8,27),

$$V^{(12)}dP = \eta^{(12)}dT + \sum_{i=1}^{n-1}(x_i^{(2)} - x_i^{(1)})\,D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)^{(1)}, \qquad (8,67)$$

$$V^{(21)}dP = \eta^{(21)}dT + \sum_{i=1}^{n-1}(x_i^{(1)} - x_i^{(2)})\,D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)^{(2)}. \qquad (8,68)$$

Согласно формулам (8,56) и (8,61), эти уравнения можно записать и так:

$$V^{(12)}dP = \eta^{(12)}dT + \sum_{i=1}^{n-1}(y_i^{(1)} - y_n^{(1)})\,dx_i^{(1)}, \qquad (8,69)$$

$$V^{(21)}dP = \eta^{(21)}dT + \sum_{i=1}^{n-1}(y_i^{(2)} - y_n^{(2)})\,dx_i^{(2)}. \qquad (8,70)$$

Связь между частными дифференциалами по составу $D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)$ вытекает из фундаментального уравнения Гиббса

$$-V\,dP + \eta\,dT + \sum_{i=1}^{n} x_i d\mu_i = 0. \qquad (8,71)$$

Если полные дифференциалы $d\mu_i$ представить в развернутом виде

$$d\mu_i = -\eta_i dT + V_i dP + D\mu_i \qquad (8,72)$$

и учесть, что

$$\left. \begin{aligned} V &= \sum_{i=1}^{n} x_i V_i, \\ \eta &= \sum_{i=1}^{n} x_i \eta_i, \end{aligned} \right\} \tag{8,73}$$

то из уравнений (8,71) и (8,72) получаем

$$\sum_{i=1}^{n} x_i D\mu_i = 0 \tag{8,74}$$

и, следовательно,

$$D\mu_n + \sum_{i=1}^{n-1} x_i D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right) = 0, \tag{8,75}$$

$$D\mu_i + \sum_{i=1}^{n-1} x_i D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right) = D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right). \tag{8,76}$$

Важным следствием фундаментального уравнения (8,71) является уравнение Гиббса—Дюгема. Оно вытекает из уравнения (8,71), если ввести условия постоянства давления и температуры. Однако, как видно из вывода уравнения (8,74), уравнение Гиббса — Дюгема справедливо и при переменных давлении и температуре, если его применять не к полным, а к частным дифференциалам химических потенциалов. Связь между полным и частным дифференциалами дается формулой (8,72).

В заключение отметим, что выведенные уравнения для n-компонентных двухфазных систем имеют весьма общий характер и являются строго термодинамическими. Они применимы к двухфазным системам любого типа (жидкость—пар, жидкость—твердая фаза, жидкость—жидкость и т. д.) независимо от их химической специфики. Однако их нельзя применять к системам с диспергированными фазами, а также к системам, находящимся во внешнем переменном поле. В последнем случае необходимо исходить из условий равновесия (2,35).

Термодинамика гетерогенных систем с учетом плоских и искривленных поверхностей раздела на основе методов Гиббса и Ван-дер-Ваальса рассмотрена Русановым [26, 43].

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ

К числу основных вопросов теории гетерогенных систем относятся вопросы, касающиеся взаимосвязи между изменениями состава, давления и температуры сосуществующих фаз. В случае бинарных двухфазных систем ответы на эти вопросы дают законы Коновалова [47, 48] и Вревского [49]. Эти законы лежат в основе теории бинарных систем.

Естественно, что при переходе к тройным и более сложным системам возникает необходимость в выяснении возможности применения к ним законов Коновалова и Вревского. Но прежде, чем это сделать, необходимо рассмотреть строгие выводы законов Коновалова и Вревского и обсудить границы их применимости для двухкомпонентных систем [2, 50, 51].

§ 1. О влиянии изменения состава на давление и температуру сосуществования. Первый закон Коновалова

В основу обсуждения законов Коновалова можно положить дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса для бинарных систем (8,35).

Надо иметь в виду, что его можно записать в переменных состава первой и второй фазы, т. е. получить два независимых уравнения

$$V^{(12)}dP=\eta^{(12)}dT+\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(1)}(x^{(2)}-x^{(1)})\,dx^{(1)}, \qquad (9,1)$$

$$V^{(21)}dP=\eta^{(21)}dT+\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}(x^{(1)}-x^{(2)})\,dx^{(2)}. \qquad (9,2)$$

Так как

$$\eta^{(12)}\equiv\frac{Q^{(12)}}{T}; \quad \eta^{(21)}\equiv\frac{Q^{(21)}}{T}, \qquad (9,3)$$

то, согласно уравнениям (9,1) и (9,2), имеем

$$\left(\frac{dP}{dx^{(1)}}\right)_T=\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(1)}\cdot\frac{x^{(2)}-x^{(1)}}{V^{(12)}}, \qquad (9,4)$$

$$\left(\frac{dP}{dx^{(2)}}\right)_T = \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)} \cdot \frac{x^{(1)} - x^{(2)}}{V^{(21)}}, \qquad (9,5)$$

$$\left(\frac{dT}{dx^{(1)}}\right)_P = -\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(1)} T \cdot \frac{x^{(2)} - x^{(1)}}{Q^{(12)}}, \qquad (9,6)$$

$$\left(\frac{dT}{dx^{(2)}}\right)_P = -\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)} T \cdot \frac{x^{(1)} - x^{(2)}}{Q^{(21)}}. \qquad (9,7)$$

Производные (9,4) и (9,5) характеризуют влияние изменения состава одной из сосуществующих фаз на давление сосуществования при изотермических условиях. Производные (9,6) и (9,7) описывают влияние изменения состава одной из сосуществующих фаз на температуру сосуществования при изобарических условиях. Они имеют общетермодинамический характер и поэтому применимы к двойным двухфазным системам любого типа.

Первоначально применим выражения (9,4) — (9,7) к двойным системам типа раствор (1-я фаза) — пар (2-я фаза).

Для систем типа раствор — пар при обычных условиях справедливо

$$\left.\begin{aligned} V^{(12)} &> 0, \\ V^{(21)} &< 0 \end{aligned}\right\} \qquad (9,8)$$

и

$$\left.\begin{aligned} Q^{(12)} &> 0, \\ Q^{(21)} &< 0. \end{aligned}\right\} \qquad (9,9)$$

Величины $V^{(12)}$ и $V^{(21)}$ являются молярными изменениями объема системы соответственно для процессов испарения и конденсации. Величина $Q^{(12)}$ является дифференциальной молярной теплотой испарения, а $Q^{(21)}$ — дифференциальной молярной теплотой конденсации.

Поскольку производные $\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^{(1)}_{P,\,T}$ и $\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^{(2)}_{P,\,T}$, $\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)^{(1)}_{P,\,T}$ и $\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)^{(2)}_{P,\,T}$ имеют различные значения, то, согласно уравнениям (8,52) и (8,59), (8,53) и (8,60),

$$\begin{aligned} V^{(12)} &\neq -V^{(21)}, \\ Q^{(12)} &\neq -Q^{(21)}. \end{aligned} \qquad (9,10)$$

Согласно условиям устойчивости (3,45), производные $\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(1)}$ и $\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}$ для устойчивых фаз положительны.

Поэтому из уравнений (9,4) — (9,7), согласно неравенствам (9,8) и (9,9), следует

$$\left(\frac{dP}{dx^{(1)}}\right)_T \text{ и } \left(\frac{dP}{dx^{(2)}}\right)_T \gtreqless 0, \text{ если } x^{(2)} \gtreqless x^{(1)}, \qquad (9,11)$$

$$\left(\frac{dT}{dx^{(1)}}\right)_P \text{ и } \left(\frac{dT}{dx^{(2)}}\right)_P \gtrless 0, \text{ если } x^{(2)} \lesseqgtr x^{(1)}. \qquad (9,12)$$

Неравенства (9,11) и (9,12) выражают *первый закон Коновалова*, который можно сформулировать следующим образом: *давление пара раствора возрастает (уменьшается) при увеличении концентрации того компонента, содержание которого в паре больше (меньше), чем в растворе;*

температура кипения раствора возрастает (уменьшается) при увеличении концентрации того компонента, содержание которого в паре меньше (больше), чем в растворе.

Легко показать, что для состояний, близких к критическому, закон Коновалова становится неприменимым.

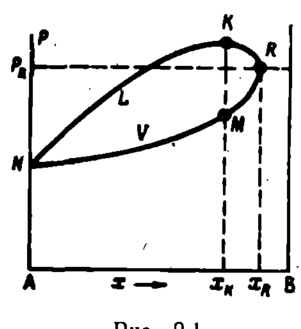


Рис. 9.1

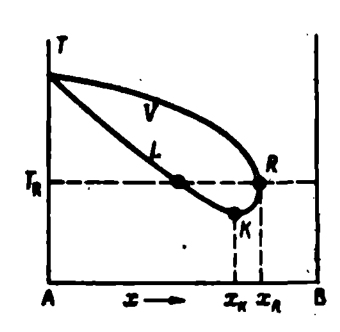


Рис. 9.2

На рис. 9.1 и 9.2 изображены зависимости давления (при постоянстве температуры) и температуры (при постоянстве давления) от состава для состояний системы раствор — пар, близких к критическому.

Согласно рис. 9.1, неравенства (9,11) справедливы лишь при давлениях, меньших P_R. При давлении, равном P_R, производная (9,5) становится бесконечно большой и, следовательно,

$$(V^{(21)})_R = 0. \qquad (9,13)$$

При давлениях, бóльших P_R, становится справедливо

$$\left.\begin{array}{l} V^{(12)} > 0, \\ V^{(21)} > 0. \end{array}\right\} \qquad (9,14)$$

Отсюда видно, что при давлениях, превышающих значение P_R, неравенства для $\left(\frac{dP}{dx^{(2)}}\right)_T$ в выражениях (9,11) становятся несправедливыми. Соотношение (9,13) дает границу применимости закона Коновалова при изотермических условиях.

Из рис. 9.2 видно, что неравенства (9,12) для $\left(\frac{dT}{dx^{(2)}}\right)_p$ справедливы лишь при температурах, бо́льших T_R. При температуре, равной T_R, производная (9,7) становится бесконечно большой, и поэтому должно выполняться условие

$$\left(Q^{(21)}\right)_R = 0. \qquad (9,15)$$

При температурах, меньших T_R, становится справедливо

$$\left.\begin{aligned} Q^{(12)} > 0, \\ Q^{(21)} > 0. \end{aligned}\right\} \qquad (9,16)$$

Поэтому при температурах, меньших T_R, неравенства для $\left(\frac{dT}{dx^{(2)}}\right)_p$ теряют свою силу.

Соотношение (9,15) дает границу применимости закона Коновалова при изобарических условиях.

Следовательно, для систем раствор — пар, находящихся в состояниях, близких к критическому, первый закон Коновалова в формулировках (9,11) и (9,12) становится недействительным.

В случае двойных систем других типов (жидкость — жидкость, твердая фаза — твердая фаза) изменение знаков величин объемных $\left(V^{(ik)}\right)$ и тепловых $\left(Q^{(ik)}\right)$ эффектов фазовых превращений является распространенным явлением.

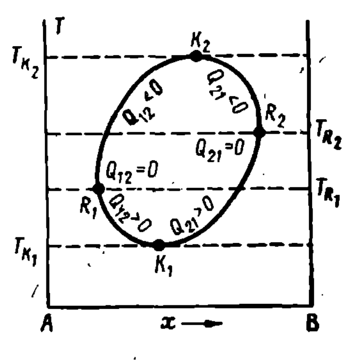


Рис. 9.3

На рис. 9.3 изображена зависимость температуры сосуществования двух жидких фаз, имеющих две критические температуры T_{K_1} и T_{K_2} при изобарических условиях. Условимся, что ветвь $K_1R_1K_2$ относится к первой фазе, а ветвь $K_1R_2K_2$ — ко второй фазе. Точки K_1 и K_2 — критические точки. В точках R_1 и R_2 производные температуры по молярным долям первой и второй фаз (9,6) и (9,7) становятся бесконечно большими, и, следовательно, тепловые эффекты $Q^{(12)}$ и $Q^{(21)}$ изменяют свои знаки.

Как видно из рис. 9.3, неравенства (9,12) справедливы лишь для интервала температуры T_{R_1} — T_{R_2}, внутри которого тепловые эффекты $Q^{(12)}$ и $Q^{(21)}$ имеют противоположные знаки.

В общем случае неравенства для производных давления и температуры необходимо записывать с учетом знаков отно-

шений разностей молярных долей в сосуществующих фазах к объемным и тепловым эффектам фазовых превращений:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{dP}{dx^{(1)}}\right)_T &\gtrless 0, \text{ если } \frac{x^{(2)} - x^{(1)}}{V^{(12)}} \gtrless 0, \\ \left(\frac{dP}{dx^{(2)}}\right)_T &\gtrless 0, \text{ если } \frac{x^{(1)} - x^{(2)}}{V^{(21)}} \gtrless 0; \end{aligned}\right\} \tag{9,17}$$

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{dT}{dx^{(1)}}\right)_P &\gtrless 0, \text{ если } \frac{x^{(2)} - x^{(1)}}{Q^{(12)}} \lesseqgtr 0, \\ \left(\frac{dT}{dx^{(2)}}\right)_P &\gtrless 0, \text{ если } \frac{x^{(1)} - x^{(2)}}{Q^{(21)}} \lesseqgtr 0. \end{aligned}\right\} \tag{9,18}$$

На основании выражений (9,17) и (9,18) можно сформулировать следующие общетермодинамические положения:

при постоянстве температуры давление сосуществования двух бинарных фаз и концентрация данного компонента в фазе, состав которой рассматривается как независимо изменяющийся, изменяются в одном и том же (противоположном) направлении, если изменение объема системы при образовании из указанной фазы другой фазы и изменение концентрации данного компонента при переходе из указанной фазы в другую происходят в одном и том же (противоположном) направлении;

при постоянстве давления, температура сосуществования двух бинарных фаз и концентрация данного компонента в фазе, состав которой рассматривается как независимо изменяющийся, изменяются в одном и том же (противоположном) направлении, если изменение энтальпии системы при образовании из указанной фазы другой фазы и изменение концентрации данного компонента при переходе из указанной фазы в другую происходят в противоположных (одном и том же) направлениях.

§ 2. Свойства систем, имеющих экстремумы давления и температуры сосуществования. Второй закон Коновалова

Предположим, что давление (при постоянстве температуры) и температура (при постоянстве давления) сосуществующих фаз имеют экстремум. Тогда производные $\left(\frac{dP}{dx^{(1)}}\right)_T$, $\left(\frac{dP}{dx^{(2)}}\right)_T$, $\left(\frac{dT}{dx^{(1)}}\right)_P$ и $\left(\frac{dT}{dx^{(2)}}\right)_P$ для такого состояния двухкомпонентной двухфазной системы должны стать равными нулю:

$$\left(\frac{dP}{dx^{(1)}}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{dT}{dx^{(1)}}\right)_P = 0, \tag{9,19}$$

$$\left(\frac{dP}{dx^{(2)}}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{dT}{dx^{(2)}}\right)_P = 0. \tag{9,20}$$

Так как производиая $\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}$ положительна и может стать равной нулю лишь на границе устойчивости и так как $V^{(ik)}$ и $Q^{(ik)}$ по своему физическому смыслу не могут стать бесконечно большими, из уравнений (9,19) и (9,20), согласно равенствам (9,4) — (9,7), следует

$$x^{(1)} = x^{(2)}. \qquad (9,21)$$

Таким образом, *если давление и температура сосуществования двух бинарных фаз имеют экстремум (максимум или минимум), то фазы имеют одинаковые составы (второй закон Коновалова).*

Следует отметить, что обратное положение может иметь, правда редкое, исключение.

Действительно, если разность молярных долей $(x^{(2)} - x^{(1)})$ и объемный $(V^{(ik)})$ или тепловой $(Q^{(ik)})$ эффект одновременно становятся равными нулю, то давление и температура могут и не иметь экстремума. Несомненно, что исключение из обратного положения, требующее совместного осуществления условий равенства составов и молярных объемов или энтропий сосуществующих фаз, хотя теоретически и возможно, физически очень маловероятно. Поэтому обратная формулировка второго закона Коновалова — «если составы сосуществующих фаз одинаковы, то давление и температура имеют экстремум», — фактически обладает той же общностью, что и прямая формулировка этого закона.

Как следует из вывода, второй закон Коновалова является общетермодинамическим. Он справедлив для двойных систем любого типа.

Согласно равенствам (9,4) — (9,7), давление и температура имеют экстремумы совместно. Причем если давление имеет максимум, то температура — минимум, и наоборот.

§ 3. О влиянии изменения состава одной фазы на состав другой фазы. Третий закон Коновалова

Согласно равенствам (9,4) и (9,5), справедливо выражение

$$\left(\frac{dx^{(2)}}{dx^{(1)}}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(1)}}{\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}} \cdot \frac{V^{(21)}}{V^{(12)}}. \qquad (9,22)$$

Производная (9,22) характеризует изменение состава одной фазы в зависимости от изменения состава другой фазы при изотермических условиях.

Используя равенства (9,6) и (9,7), можно получить

$$\left(\frac{dx^{(2)}}{dx^{(1)}}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(1)}}{\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}} \cdot \frac{Q^{(21)}}{Q^{(12)}}. \tag{9,23}$$

Производная (9,23) характеризует изменение состава одной фазы в зависимости от изменения состава другой фазы при изобарических условиях.

Если производные (9,22) и (9,23) применить к системам раствор — пар, то при условиях (9,8) и (9,9) имеют место неравенства

$$\left(\frac{dx^{(2)}}{dx^{(1)}}\right)_T > 0, \tag{9,24}$$

$$\left(\frac{dx^{(2)}}{dx^{(1)}}\right)_P > 0. \tag{9,25}$$

Неравенства (9,24) и (9,25) выражают третий закон Коновалова: *при изотермических и изобарических условиях составы раствора и пара изменяются симбатно.*

Третий закон Коновалова имеет те же ограничения, что и первый. В случае систем раствор — пар он теряет свою силу для состояний, близких к критическому. Соотношение (9,13) можно рассматривать как уравнение границы применимости этого закона при изотермических условиях, а соотношение (9,15) — как уравнение границы применимости его при изобарических условиях.

На основании формул (9,22) и (9,23) можно записать следующие общетермодинамические неравенства:

$$\left(\frac{dx^{(2)}}{dx^{(1)}}\right)_T \gtreqless 0, \text{ если } \frac{V^{(21)}}{V^{(12)}} \lesseqgtr 0, \tag{9,26}$$

$$\left(\frac{dx^{(2)}}{dx^{(1)}}\right)_P \gtreqless 0, \text{ если } \frac{Q^{(21)}}{Q^{(12)}} \lesseqgtr 0. \tag{9,27}$$

Из этих неравенств следует:

при изотермических условиях составы сосуществующих бинарных фаз изменяются симбатно (в противоположных направлениях), если объемные эффекты $V^{(12)}$ и $V^{(21)}$ имеют противоположные (одинаковые) знаки;

при изобарических условиях составы сосуществующих бинарных фаз изменяются симбатно (в противоположных направлениях), если тепловые эффекты $Q^{(12)}$ и $Q^{(21)}$ имеют противоположные (одинаковые) знаки.

Таким образом, качественная связь между изменениями составов сосуществующих фаз целиком и полностью опреде-

ляется знаками объемных и тепловых эффектов для двух взаимно противоположных фазовых процессов. Сформулированные положения являются совершенно общими и применимы к двойным системам любого типа.

§ 4. О влиянии изменения температуры и давления на состав одной фазы, когда состав другой фазы закреплен. Первый закон Вревского

Если законы Коновалова, как видно из изложенного, характеризуют изменения состояния равновесия двухкомпонентных двухфазных систем при изобарических или изотермических процессах, то законы Вревского характеризуют изменение состояния равновесия систем, подчиненных определенным условиям относительно изменений состава.

Поэтому в основу строгих выводов законов Вревского должны быть положены общетермодинамические соотношения, устанавливающие связь между давлением, температурой и составами двух сосуществующих фаз. Такими соотношениями являются последние уравнения в системе (8,33).

Для двухкомпонентных систем имеется только одно уравнение

$$d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^{(1)} = d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^{(2)}, \qquad (9{,}28)$$

которое, согласно системе (8,33), может быть записано в развернутом виде следующим образом:

$$\frac{L_1 - L_2}{T} dT + (\Delta V_2 - \Delta V_1) dP + D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^{(1)} - D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^{(2)} = 0. \qquad (9{,}29)$$

Если под первой фазой подразумевать раствор, а под второй — пар, то L_1 и L_2 являются парциальными молярными теплотами испарения 1-го и 2-го компонентов. Они определяются по формулам

$$L_1 \equiv T(\eta_1^{(2)} - \eta_1^{(1)}), \qquad (9{,}30)$$

$$L_2 \equiv T(\eta_2^{(2)} - \eta_2^{(1)}). \qquad (9{,}31)$$

Величины ΔV_1 и ΔV_2 являются изменениями парциальных молярных объемов при переходе из раствора в пар и, следовательно, удовлетворяют формулам

$$\Delta V_1 \equiv V_1^{(2)} - V_1^{(1)}, \qquad (9{,}32)$$

$$\Delta V_2 \equiv V_2^{(2)} - V_2^{(1)}. \qquad (9{,}33)$$

В уравнении (9,29) величина x является молярной долей 1-го компонента. В этом уравнении последние два слагаемых учитывают изменения составов обеих сосуществующих фаз. Поэтому оно может быть использовано для решения поставленной задачи [50, 51]. Отметим, что уравнение (9,29) применимо к бинарным системам любого типа.

Предположим, что состав первой фазы закреплен и, следовательно,

$$D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^{(1)}=0.$$

Тогда уравнение (9,29) принимает следующий вид:

$$\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}\left(\frac{dx^{(2)}}{dT}\right)_{x^{(1)}}=\frac{L_1-L_2}{T}+(\Delta V_2-\Delta V_1)\left(\frac{dP}{dT}\right)_{x^{(1)}}. \quad (9,34)$$

Если учесть, что, согласно уравнению (9,1), справедливо равенство

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{x^{(1)}}=\frac{Q^{(12)}}{V^{(12)}T}, \quad (9,35)$$

то последнее уравнение можно записать так:

$$\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}\left(\frac{dx^{(2)}}{dT}\right)_{x^{(1)}}=\frac{Q^{(12)}}{T}\left(\frac{L_1-L_2}{Q^{(12)}}+\frac{\Delta V_2-\Delta V_1}{V^{(12)}}\right). \quad (9,36)$$

Производная $\left(\frac{dx^{(2)}}{dT}\right)_{x^{(1)}}$ характеризует влияние температуры на состав второй фазы при постоянном составе первой фазы.

Если с помощью равенства (9,35) в уравнении (9,36) заменить dT на dP, то получим

$$\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}\left(\frac{dx^{(2)}}{dP}\right)_{x^{(1)}}=V^{(12)}\left(\frac{L_1-L_2}{Q^{(12)}}+\frac{\Delta V_2-\Delta V_1}{V^{(12)}}\right). \quad (9,37)$$

Производная $\left(\frac{dx^{(2)}}{dP}\right)_{x^{(1)}}$ описывает влияние давления на состав второй фазы при закрепленном составе первой фазы.

Соотношения (9,36) и (9,37) являются общетермодинамическими и поэтому справедливы для любой двойной системы.

Применим их к системам раствор — пар. Предположим, что пар подчиняется законам идеальных газов. Тогда

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^{(2)}=V_1^{(2)}-V_2^{(2)}=0, \quad (9,38)$$

$$\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}=\frac{RT}{x^{(2)}(1-x^{(2)})}. \quad (9,39)$$

Поэтому уравнение (9,36) принимает следующий вид:

$$\frac{1}{x^{(2)}(1-x^{(2)})}\left(\frac{dx^{(2)}}{dT}\right)_{x_1^{(1)}}=\frac{Q^{(12)}}{RT^2}\left(\frac{L_1-L_2}{Q^{(12)}}+\frac{V_1^{(1)}-V_2^{(1)}}{V^{(12)}}\right). \quad (9,40)$$

При температурах, далеких от критической, приращение объема при фазовом превращении (испарении) $V^{(12)}$ намного больше парциальных молярных объемов компонентов в растворе. Поэтому

$$\frac{L_1-L_2}{Q^{(12)}}\gg\frac{V_1^{(1)}-V_2^{(1)}}{V^{(12)}} \quad (9,41)$$

и соотношения (9,40) можно записать приближенно:

$$\frac{1}{x^{(2)}\left(1-x^{(2)}\right)}\left(\frac{dx^{(2)}}{dT}\right)_{x^{(1)}} \approx \frac{L_1 - L_2}{RT^2} \tag{9,42}$$

или

$$\left(\frac{d \ln \frac{x^{(2)}}{1-x^{(2)}}}{dT}\right)_{x^{(1)}} \approx \frac{L_1 - L_2}{RT^2}. \tag{9,43}$$

Производная (9,42) или (9,43) характеризует влияние температуры на состав пара при закрепленном составе раствора, когда система раствор — пар находится в состоянии, далеком от критического, и пар подчиняется законам идеальных газов.

Как видно, знак производной определяется соотношением величин парциальных молярных теплот испарения.

Из выражения (9,42) следует

$$\left(\frac{dx^{(2)}}{dT}\right)_{x^{(1)}} \gtreqless 0, \text{ если } L_1 \gtreqless L_2, \tag{9,44}$$

что является содержанием *первого закона Вревского.*

Его можно сформулировать следующим образом:

при повышении температуры раствора заданного состава его пар обогащается тем компонентом, парциальная молярная теплота испарения которого больше.

Следует подчеркнуть, что первый закон Вревского ограничен областью применения законов идеальных газов к парам растворов, если иметь в виду его количественное применение по формуле (9,42) или (9,43). Качественная же формулировка закона Вревского (9,44) имеет, разумеется, более широкую область применения.

Согласно равенству (9,36), граница применимости закона дается соотношением

$$\frac{L_1 - L_2}{Q^{(12)}} + \frac{\Delta V_2 - \Delta V_1}{V^{(12)}} = 0. \tag{9,45}$$

Для состояний, близких к критическому, молярные объемы раствора и пара становятся близкими по величине. Поэтому для указанных состояний возможны такие случаи, когда знак производной в равенстве (9,40) будет определяться не тепловыми факторами (L_1 и L_2), а объемными (ΔV_1 и ΔV_2). В этих случаях при повышении температуры раствора заданного состава возможно обогащение его пара компонентом, парциальная молярная теплота испарения которого меньше.

На основании выражения (9,40), казалось бы, можно сделать вывод, что сказанное будет справедливо не только для состояний, близких к критическому, но и для тех состояний, для которых выполняется условие $L_1 \approx L_2$. На самом же деле при этом условии изменение температуры раствора практически не будет сказываться на составе его пара.

В случае двойных систем с конденсированными фазами характер влияния температуры на состав второй фазы при заданном составе первой фазы будет зависеть от того, какой фактор—тепловой или объемный—играет определяющую роль.

Сравнение выражений (9,36) и (9,37) показывает, что изменения давления и температуры будут влиять на состав второй фазы при заданном составе первой фазы в одном и том же направлении, если объемный эффект $V^{(12)}$ и тепловой эффект $Q^{(12)}$ имеют одинаковые знаки. Если же указанные эффекты имеют противоположные знаки, то влияние изменений давления и температуры на состав второй фазы будет осуществляться в противоположных направлениях.

§ 5. О влиянии изменения температуры и давления на состав систем, имеющих экстремумы давления и температуры. Второй закон Вревского

Предположим, что рассматриваемая бинарная система имеет экстремумы давления и температуры. Согласно второму закону Коновалова, фазы такой системы имеют одинаковые составы.

Введем в дифференциальное уравнение (9,29) условие равенства составов сосуществующих фаз. Тогда последние два слагаемых примут вид

$$D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^{(1)} - D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^{(2)} = \left[\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(1)} - \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}\right] dx_m \tag{9,46}$$

или

$$D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^{(1)} - D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^{(2)} = RT\left[\left(\frac{\partial \ln \frac{f_1^{(1)}}{f_2^{(1)}}}{\partial x^{(1)}}\right) - \left(\frac{\partial \ln \frac{f_1^{(2)}}{f_2^{(2)}}}{\partial x^{(2)}}\right)\right] dx_m, \tag{9,47}$$

где $f_1^{(1)}$, $f_2^{(1)}$, $f_1^{(2)}$ и $f_2^{(2)}$ — коэффициенты активности первого и второго компонентов в сосуществующих фазах и x_m — значение состава системы, имеющей экстремумы давления и температуры. Следовательно,

$$x^{(1)} = x^{(2)} = x_m. \tag{9,48}$$

Согласно равенству (9,1), для систем, имеющих экстремумы давления и температуры, справедливо

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_э = \frac{Q^{(12)}}{TV^{(12)}}, \tag{9,49}$$

где

$$\begin{aligned} V^{(12)} &= V^{(2)} - V^{(1)}, \\ Q^{(12)} &= T\left(\eta^{(2)} - \eta^{(1)}\right). \end{aligned} \tag{9,50}$$

Поэтому дифференциальное уравнение (9,29), согласно равенствам (9,46) и (9,49), для двойных двухфазных систем, имеющих экстремумы давления и температуры, принимает вид

$$\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_э = -\frac{1}{\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(1)} - \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}} \cdot \frac{Q^{(12)}}{T}\left(\frac{L_1 - L_2}{Q^{(12)}} + \frac{\Delta V_2 - \Delta V_1}{V^{(12)}}\right). \quad (9,51)$$

Производная $\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_э$ описывает влияние температуры на состав системы, имеющей экстремумы давления и температуры. Следует иметь в виду, что все величины в уравнении (9,51) относятся не к любому состоянию двухфазной системы, а только к таким, когда составы фаз одинаковые.

Если в уравнении (9,51), используя выражение (9,49), dT заменить на dP, то получим

$$\left(\frac{dx_m}{dP}\right)_э = -\frac{1}{\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(1)} - \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}} V^{(12)}\left(\frac{L_1 - L_2}{Q^{(12)}} + \frac{\Delta V_2 - \Delta V_1}{V^{(12)}}\right). \quad (9,52)$$

Производная $\left(\frac{dx_m}{dP}\right)_э$ характеризует влияние давления на состав системы, имеющей экстремумы давления и температуры.

Выражения (9,51) и (9,52) являются общетермодинамическими и приложимы к двойным системам любого типа, имеющим экстремумы давления и температуры сосуществования фаз.

Вскроем физический смысл знаменателя $\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(1)} - \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}$ в выражениях (9,51) и (9,52).

На рис. 9.4 изображены все возможные случаи зависимости состава второй фазы от состава первой фазы двойной системы при изобарических или изотермических условиях.

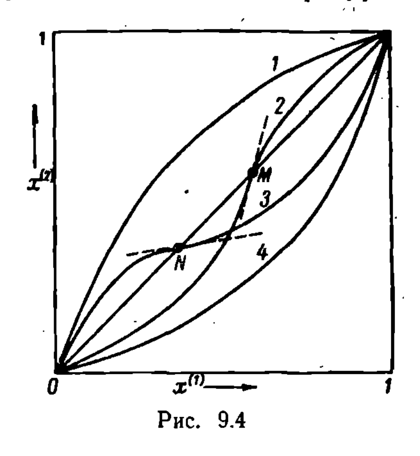


Рис. 9.4

Кривая *1* отвечает случаю, когда при всех составах системы вторая фаза, по сравнению с первой, богаче первым компонентом, а кривая *4* — случаю, когда вторая фаза, по сравнению с первой, всегда беднее первым компонентом. Кривая *2* изображает зависимость концентрации первого компонента во второй фазе от его концентрации в первой фазе для систем, имеющих максимум давления (минимум температуры), а кривая *3* — для систем, имеющих минимум давления (максимум температуры). Точка *M* отвечает минимуму давления, а точка *N* — максимуму давления.

Тангенс угла наклона касательных к этим кривым для изобарических условий будет даваться соотношением

$$\left(\frac{dx^{(2)}}{dx^{(1)}}\right)_P = \left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,\,T} + \left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial T}\right)_{P,\,x^{(1)}} \left(\frac{dT}{dx^{(1)}}\right)_P, \tag{9,53}$$

а для изотермических условий — соотношением

$$\left(\frac{dx^{(2)}}{dx^{(1)}}\right)_T = \left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,\,T} + \left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial P}\right)_{T,\,x^{(1)}} \left(\frac{dP}{dx^{(1)}}\right)_T. \tag{9,54}$$

Если учесть выражения (9,22) и (9,23), то, согласно равенствам (9,53) и (9,54), для точек M и N, отвечающих экстремумам давления и температуры $\left(x^{(1)} = x^{(2)}\right)$, справедливо

$$\left(\frac{dx^{(2)}}{dx^{(1)}}\right)_P^{э} = \left(\frac{dx^{(2)}}{dx^{(1)}}\right)_T^{э} = \left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,\,T}^{э} = \frac{\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)^{(1)}}{\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}}. \tag{9,55}$$

Верхний индекс „э“ указывает на то, что берутся те значения производных, которые отвечают экстремальным значениям давления и температуры.

Выражения (9,55) дают наклон касательных в точках M и N. Тангенс угла наклона указанных касательных будет меньше единицы в случае максимума давления и больше единицы — в случае минимума давления.

Поэтому, согласно уравнению (9,55), справедливо:

для максимума давления (минимума температуры)

$$\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)^{(1)} < \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}; \tag{9,56}$$

для минимума давления (максимума температуры)

$$\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)^{(1)} > \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}. \tag{9,57}$$

Отсюда видно, что знак разности $\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)^{(1)} - \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}$ в дифференциальных уравнениях (9,51) и (9,52) определяется типом экстремумов давления и температуры. Для систем, имеющих максимум давления (минимум температуры), эта разность отрицательна, а для систем с минимумом давления (максимумом температуры) — положительна.

Поэтому, согласно выражениям (9,51) и (9,52), (9,56) и (9,57), характер влияния температуры и давления на состав систем, имеющих экстремумы температуры и давления, зависит от типа экстремумов.

Используя выражения (9,47), уравнения (9,51) и (9,52) можно записать иначе:

$$\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_э = -\frac{1}{\left(\frac{\partial \ln \frac{f_1^{(1)}}{f_2^{(1)}}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,T} - \left(\frac{\partial \ln \frac{f_1^{(2)}}{f_2^{(2)}}}{\partial x^{(2)}}\right)_{P,T}} \cdot \frac{Q^{(12)}}{RT^2} \times \left(\frac{L_1 - L_2}{Q^{(12)}} + \frac{\Delta V_2 - \Delta V_1}{V^{(12)}}\right); \qquad (9,58)$$

$$\left(\frac{dx_m}{dP}\right)_э = -\frac{1}{\left(\frac{\partial \ln \frac{f_1^{(1)}}{f_2^{(1)}}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,T} - \left(\frac{\partial \ln \frac{f_1^{(2)}}{f_2^{(2)}}}{\partial x^{(2)}}\right)_{P,T}} \cdot \frac{V^{(12)}}{RT} \times \left(\frac{L_1 - L_2}{Q^{(12)}} + \frac{\Delta V_2 - \Delta V_1}{V^{(12)}}\right). \qquad (9,59)$$

Согласно выражениям (9,56) и (9,57), справедливы неравенства:

для максимума давления (минимума температуры)

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{f_1^{(1)}}{f_2^{(1)}}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,T} < \left(\frac{\partial \ln \frac{f_1^{(2)}}{f_2^{(2)}}}{\partial x^{(2)}}\right)_{P,T}, \qquad (9,60)$$

для минимума давления (максимума температуры)

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{f_1^{(1)}}{f_2^{(1)}}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,T} > \left(\frac{\partial \ln \frac{f_1^{(2)}}{f_2^{(2)}}}{\partial x^{(2)}}\right)_{P,T}. \qquad (9,61)$$

Применим уравнения (9,58) и (9,59) к азеотропным смесям, предположив, что пар подчиняется законам идеальных газов $\left(f_1^{(2)} = f_2^{(2)} = 1\right)$ и, следовательно, справедливы равенства:

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{f_1^{(2)}}{f_2^{(2)}}}{\partial x^{(2)}}\right)_{P,T} = 0, \qquad (9,62)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{P,T}^{(2)} = 0. \qquad (9,63)$$

Производную $\left(\frac{\partial \ln \frac{f_1^{(1)}}{f_2^{(1)}}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,T}$ возможно преобразовать с помощью уравнения Гиббса—Дюгема

$$x_m\left(\frac{\partial \ln f_1^{(1)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,T} + (1 - x_m)\left(\frac{\partial \ln f_2^{(1)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,T} = 0. \qquad (9,64)$$

Если к левой части уравнения (9,64) прибавить и отнять производную $\left(\frac{\partial \ln f_1^{(1)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,T}$, то получим

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{f_1^{(1)}}{f_2^{(1)}}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,T} = \frac{1}{1-x_m}\left(\frac{\partial \ln f_1^{(1)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,T}. \qquad (9,65)$$

Поэтому уравнения (9,58) и (9,59) для азеотропов, пар которых ведет себя как смесь идеальных газов, принимают вид

$$\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_{аз} = -\frac{1-x_m}{\left(\frac{\partial \ln f_1^{(1)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,T}} \cdot \frac{Q^{(12)}}{RT^2}\left(\frac{L_1-L_2}{Q^{(12)}} + \frac{V_1^{(1)} - V_2^{(1)}}{V^{(12)}}\right), \qquad (9,66)$$

$$\left(\frac{dx_m}{dP}\right)_{аз} = -\frac{1-x_m}{\left(\frac{\partial \ln f_1^{(1)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,T}} \cdot \frac{V^{(12)}}{RT}\left(\frac{L_1-L_2}{Q^{(12)}} + \frac{V_1^{(1)} - V_2^{(1)}}{V^{(12)}}\right). \qquad (9,67)$$

Согласно выражениям (9,60), (9,61), (9,62) и (9,65), справедливо:

для максимума давления (минимума температуры)

$$\left(\frac{\partial \ln f_1^{(1)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,T} < 0; \qquad (9,68)$$

для минимума давления (максимума температуры)

$$\left(\frac{\partial \ln f_1^{(1)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,T} > 0. \qquad (9,69)$$

Соотношение (9,66) было впервые выведено искусственным путем [52] с помощью функции

$$Q = \frac{P_1(1-x)}{P_2 x}, \qquad (9,70)$$

где P_1 и P_2 — парциальные давления пара 1-го и 2-го компонентов.

Для состояний, далеких от критического, можно пренебречь объемным слагаемым в скобках в формулах (9,66) и (9,67), поскольку $V^{(2)}$ много больше $V^{(1)}$, $V_1^{(1)}$ и $V_2^{(1)}$.

Поэтому формулы (9,66) и (9,67) можно записать следующим образом:

$$\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_{аз} \approx -\frac{1-x_m}{\left(\frac{\partial \ln f_1^{(1)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,T}} \cdot \frac{L_1-L_2}{RT^2}, \qquad (9,71)$$

$$\left(\frac{dx_m}{dP}\right)_{аз} \approx -\frac{1-x_m}{\left(\frac{\partial \ln f_1^{(1)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,T}} \cdot \frac{V^{(12)}}{RT} \cdot \frac{L_1-L_2}{Q^{(12)}}. \qquad (9,72)$$

Формулы (9,71) и (9,72) показывают, что характер влияния температуры и давления на состав азеотропа зависит от типа экстремума. Они позволяют проследить влияние температуры и давления на состав азеотропа в зависимости от типа экстремума и соотношения парциальных молярных теплот испарения.

Если раствор имеет максимум давления (минимум температуры кипения), то, согласно выражениям (9,71) и (9,72), справедливо неравенство

$$\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_{аз} \gtrless 0, \text{ если } L_1 \gtrless L_2. \tag{9,73}$$

Если же раствор имеет минимум давления (максимум температуры кипения), то справедливо неравенство

$$\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_{аз} \gtrless 0, \text{ если } L_1 \lessgtr L_2. \tag{9,74}$$

Неравенства (9,73) и (9,74) являются математической формулировкой второго закона Вревского [49].

Второй закон Вревского можно сформулировать следующим образом: *если давление (температура) системы раствор — пар имеет максимум (минимум), то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого больше;*

если давление (температура) системы раствор — пар имеет минимум (максимум), то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, парциальная молярная теплота испарения которого меньше.

Для систем раствор — пар величины $V^{(12)}$ и $Q^{(12)}$ имеют одинаковые знаки. Поэтому сравнение выражений (9,71) и (9,72) позволяет сделать вывод, что температура и давление влияют на состав азеотропных смесей в одном и том же направлении.

Из рассмотренного вывода второго закона Вревского видно, что указанный закон справедлив для таких состояний двойных систем, которые далеки от критического состояния.

Границу применимости второго закона Вревского, так же как и в случае первого закона, дает соотношение (9,45).

Вблизи от критического состояния характер влияния температуры на состав азеотропа может определяться не тепловыми, а объемными факторами. Следует также подчеркнуть, что требование подчинения пара растворов законам идеальных газов не является необходимым условием справедливости неравенств (9,73) и (9,74) и, следовательно, второго закона Вревского. Это требование необходимо лишь для выполнения уравнений (9,71) и (9,72).

Необходимым и достаточным условием справедливости закона Вревского является

$$\left|\frac{L_1 - L_2}{Q^{(12)}}\right| > \left|\frac{\Delta V_2 - \Delta V_1}{V^{(12)}}\right|, \qquad (9,75)$$

где прямые скобки указывают на то, что сравниваются абсолютные значения отношений. В случае двойных систем с конденсированными фазами тепловой и объемный члены, стоящие в скобках в формулах (9,51) и (9,52), имеют сравнимые величины и поэтому ни одним из них нельзя пренебрегать по сравнению с другими.

Если для системы с конденсированными фазами выполняется условие (9,75), то характер смещения ее состава, отвечающего экстремальным значениям давления и температуры, будет определяться калорическими факторами. При выполнении обратного условия характер смещения состава системы, имеющей экстремумы давления и температуры, будет уже определяться объемными факторами. При этом, разумеется, имеются в виду экстремумы, которым отвечают переменные составы, не подчиняющиеся закону кратных отношений.

Поэтому на основании выражений (9,51) и (9,52) возможно сформулировать следующие общетермодинамические положения:

если двойная система имеет максимум давления (минимум температуры) сосуществования фаз, то при возрастании температуры система будет обогащаться тем компонентом, у которого больше парциальная молярная теплота перехода из первой фазы во вторую или меньше приращение парциального молярного объема при таком переходе;

если двойная система имеет минимум давления (максимум температуры) сосуществования фаз, то при возрастании температуры система будет обогащаться тем компонентом, у которого меньше парциальная молярная теплота перехода из первой фазы во вторую или больше приращение парциального молярного объема при таком переходе.

Если величины $Q^{(12)}$ и $V^{(12)}$ имеют одинаковые знаки, то, согласно выражениям (9,51) и (9,52), температура и давление будут влиять на состав системы, имеющей экстремумы давления и температуры, в одном и том же направлении.

Выведенные уравнения (9,71) и (9,72) для азеотропов с идеальным паром можно привести к виду, более удобному для практических целей [53]. Для этого преобразуем производную $\left(\frac{\partial \ln f_1^{(1)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,\,T}$, стоящую в указанных уравнениях.

Как известно, условие равенства химических потенциалов первого компонента в сосуществующих фазах можно записать следующим образом:

$$\mu_1^0(P,\ T) + RT \ln x^{(1)} f_1^{(1)} = \mu_1^0(T) + RT \ln x^{(2)} P. \qquad (9,76)$$

Для азеотропа справедливы равенства

$$\left(\frac{d\ln f_1^{(1)}}{dx^{(1)}}\right)_T=\left(\frac{d\ln f_1^{(1)}}{\partial x^{(1)}}\right)_P=\left(\frac{\partial\ln f_1^{(1)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,\,T}, \qquad (9,77)$$

поскольку производные $\left(\frac{dT}{dx^{(1)}}\right)_P$ и $\left(\frac{dP}{dx^{(1)}}\right)_T$ равны нулю.

После дифференцирования левой и правой частей уравнения (9,76) по молярной доле $x^{(1)}$ при постоянстве температуры или давления, учтя равенства (9,77), получим

$$\left(\frac{\partial\ln f_1^{(1)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,\,T}=\frac{1}{x_m}\left[\left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,\,T}-1\right]. \qquad (9,78)$$

Тогда уравнение (9,71) можно записать

$$\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_{\text{аз}}\approx\frac{x_m(1-x_m)}{1-\left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,\,T}}\cdot\frac{L_1-L_2}{RT^2}. \qquad (9,79)$$

Согласно равенствам (9,55), производная $\left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,\,T}$ может быть легко рассчитана, если известны данные по равновесию для двойной системы при изобарических или изотермических условиях. Значения указанной производной определяются наклонами касательных к кривым $x^{(2)}=f\left(x^{(1)}\right)$ в точках азеотропа (M и N, рис. 9.4).

Согласно выражениям (9,68), (9,69) и (9,78), должны выполняться следующие неравенства:

для максимума давления (минимума температуры)

$$\left[1-\left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,\,T}\right]>0, \qquad (9,80)$$

для минимума давления (максимума температуры)

$$\left[1-\left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,\,T}\right]<0. \qquad (9,81)$$

Абсолютное значение производной $\left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,\,T}$ зависит от степени различия между составами раствора и пара данной бинарной системы (от формы диаграммы „рыбки").

Очевидно, что производная будет близка к единице (и, следовательно, будет мал знаменатель в правой части уравнения (9,79)) при небольшой разнице между составами раствора и пара.

В уравнение (9,79) входят величины, имеющие простой физический смысл. Оно позволяет указать факторы, которые определяют величину производной $\left(\frac{dT}{dx^{(1)}}\right)_{\text{аз}}$, характеризующей интенсивность влияния изменения температуры на состав азеотропа.

Из него следует, что интенсивность смещения состава азеотропа при изменении температуры (выраженная в молярных процентах, отнесенных к одному градусу) будет тем более, чем

1) больше по абсолютной величине разность парциальных молярных теплот испарения компонентов;

2) меньше разница в составах раствора и пара в данной системе (чем уже диаграмма „рыбка“);

3) ближе состав азеотропной смеси к эквимолекулярному.

Последнее условие вытекает из того обстоятельства, что произведение $x_m(1-x_m)$ имеет наибольшее значение (0,25) при $x_m=0{,}5$.

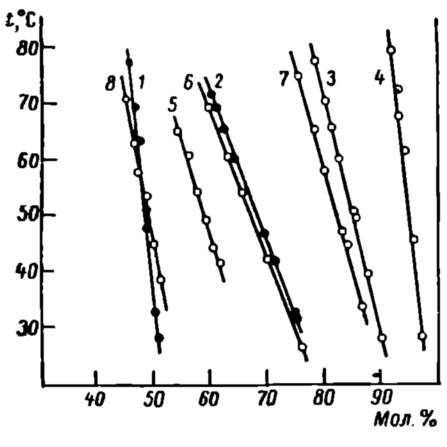


Рис. 9.5

Дифференциальный вид уравнения (9,79) не исключает возможности использования его для расчетов, так как, судя по имеющимся экспериментальным данным, зависимость состава бинарных азеотропов от температуры линейна или близка к ней. На рис. 9.5 изображена зависимость состава ряда бинарных азеотропов от температуры для систем: *1* — циклогексан — бензол; *2* — бензол — изопропиловый спирт; *3* — бензол — *н*-пропиловый спирт; *4* — бензол — изобутиловый спирт; *5* — циклогексан — этиловый спирт; *6* — циклогексан — изопропиловый спирт; *7* — циклогексан — *н*-пропиловый спирт; *8* — циклогексан — *н*-пропиловый спирт. По оси абсцисс отложен мол. процент первых из двух названных компонентов бинарных систем.

Другое затруднение в использовании уравнения для расчетов состоит в том, что значения парциальных молярных теплот испарения L_1 и L_2 известны для ограниченного числа двойных систем. Однако использование теплот испарения чистых компонентов вместо парциальных молярных теплот испарения не приводит к большим ошибкам и вполне допустимо для ориентировочного расчета [54].

§ 6. О связи между смещениями состава системы, имеющей экстремумы давления и температуры, и состава фазы, устойчивой выше температуры сосуществования, при изменении давления и температуры. Третий закон Вревского

Применим формулы (9,36) и (9,37) к двойным системам, имеющим экстремумы давления и температуры.

Как и раньше, значение молярной доли первого компонента в сосуществующих фазах системы, имеющей экстремумы давления и температуры, обозначим x_m.

Тогда уравнения (9,36) и (9,37) для точки экстремума принимают вид

$$\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}\left(\frac{dx^{(2)}}{dT}\right)_{x_m}=\frac{Q^{(12)}}{T}\left(\frac{L_1-L_2}{Q^{(12)}}+\frac{\Delta V_2-\Delta V_1}{V^{(12)}}\right), \quad (9,82)$$

$$\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}\left(\frac{dx^{(2)}}{dP}\right)_{x_m}=V^{(12)}\left(\frac{L_1-L_2}{Q^{(12)}}+\frac{\Delta V_2-\Delta V_1}{V^{(12)}}\right). \quad (9,83)$$

Следует подчеркнуть, что в этих уравнениях стоят величины, относящиеся не к любому состоянию системы, а к такому, которому отвечает экстремум давления и температуры.

Производные $\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_э$ и $\left(\frac{dx^{(2)}}{dT}\right)_{x_m}$, $\left(\frac{dx_m}{dP}\right)_э$ и $\left(\frac{dx^{(2)}}{dP}\right)_{x_m}$ различаются по своему физическому смыслу.

Производные $\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_э$ и $\left(\frac{dx_m}{dP}\right)_э$, согласно выводу уравнений (9,51) и (9,52), описывают изменение состава системы при таких изменениях температуры или давления, которые не нарушают равенства составов сосуществующих фаз. Производные же $\left(\frac{dx^{(2)}}{dT}\right)_{x_m}$ и $\left(\frac{dx^{(2)}}{dP}\right)_{x_m}$, согласно выводу уравнений (9,82) и (9,83), относятся к таким изменениям температуры и давления, при которых равенство составов сосуществующих фаз нарушается.

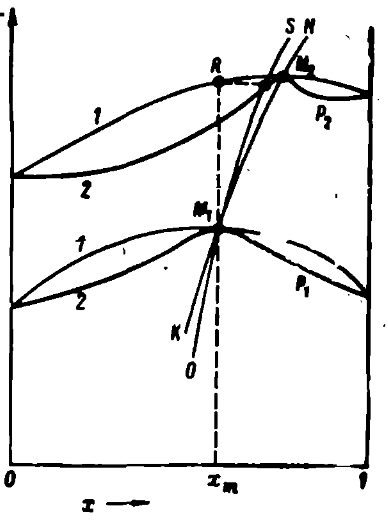


Рис. 9.6

Геометрический смысл этих производных позволяет уяснить рис. 9.6, на котором изображена диаграмма температур сосуществования фаз как функций состава при давлениях P_1 и P_2 ($P_1<P_2$).

Максимуму температуры сосуществования M_1 при давлении P_1 отвечает состав x_m. Максимуму температуры сосуществования M_2 при давлении P_2 отвечает уже иной состав. Кривая KN является геометрическим местом точек экстремумов температуры сосуществования при различных давлениях. Следовательно, кривая KN изображает зависимость состава системы, имеющей экстремум температуры, от температуры.

Если бы по оси ординат откладывалось давление, то кривая KN изображала бы связь между составом системы, имеющей экстремум давления, и давлением.

Поэтому производные $\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_э$ и $\left(\frac{dx_m}{dP}\right)_э$ характеризуют ход кривой KN соответственно на $T-x$- и $P-x$-диаграммах.

Если же закрепить состав первой фазы так, чтобы он оставался равным x_m, то при изменении температуры или давления точка, изображающая состояние второй фазы, будет двигаться по кривой OS. Если бы по оси ординат откладывалось давление, то кривая OS изображала бы зависимость состава второй фазы от давления при заданном составе первой фазы $(x^{(1)}=x_m)$. Ход кривой OS описывается в целом уравнениями (9,36) и (9,37), а в окрестности точки M_1 — уравнениями (9,82) и (9,83).

Сравнение выражений (9,51) и (9,82), (9,52) и (9,83) дает равенства

$$\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_э = \frac{\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}}{\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)} - \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(1)}} \left(\frac{dx^{(2)}}{dT}\right)_{x_m}, \tag{9,84}$$

$$\left(\frac{dx_m}{dP}\right)_э = \frac{\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}}{\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)} - \left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}\right)^{(1)}} \left(\frac{dx^{(2)}}{dP}\right)_{x_m}. \tag{9,85}$$

Соотношения (9,84) и (9,85), устанавливающие связь между рассматриваемыми производными, являются общетермодинамическими и применимы к двойным системам любого типа.

Они были получены путем сравнения выражений для производных

$$\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_э \text{ и } \left(\frac{dx^{(2)}}{dT}\right)_{x_m}, \quad \left(\frac{dx_m}{dP}\right)_э \text{ и } \left(\frac{dx^{(2)}}{dP}\right)_{x_m}.$$

Однако связь между этими производными легко вывести и непосредственным путем.

Для изменений состава системы, не нарушающих равенства составов сосуществующих фаз, справедливо уравнение

$$\left(\frac{dx^{(2)}}{dx^{(1)}}\right)_э = \left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,T} + \left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial P}\right)_{T,x^{(1)}} \left(\frac{dP}{dx^{(1)}}\right)_э + \left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial T}\right)_{P,x^{(1)}} \left(\frac{dT}{dx^{(1)}}\right)_э = 1$$

или

$$\left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,T} + \left[\left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial T}\right)_{P,x^{(1)}} + \left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial P}\right)_{T,x^{(1)}} \left(\frac{dP}{dT}\right)_э\right] \left(\frac{dT}{dx_m}\right)_э = 1.$$

Если учесть, что

$$\left(\frac{dx^{(2)}}{dT}\right)_{x_m} = \left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial T}\right)_{P,x^{(1)}} + \left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial P}\right)_{T,x^{(1)}} \left(\frac{dP}{dT}\right)_э,$$

то окончательно получим

$$\left(\frac{\partial x^{(2)}}{\partial x^{(1)}}\right)_{P,\,T} + \left(\frac{dx^{(2)}}{dT}\right)_{x_m} \left(\frac{dT}{dx_m}\right)_э = 1. \qquad (9,86)$$

Соотношение (9,86), согласно уравнению (9,55), тождественно соотношению (9,84).

Применим равенства (9,84) и (9,85) к азеотропным смесям. Тогда их можно записать следующим образом:

$$\left(\frac{dx_m}{dT}\right)_{аз} = \frac{\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)}}{\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)} - \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)^{(1)}} \left(\frac{dx^{(2)}}{dT}\right)_{x_m} \qquad (9,87)$$

и

$$\left(\frac{dx_m}{dP}\right)_{аз} = \frac{\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}\right)^{(2)}}{\left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)^{(2)} - \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}\right)^{(1)}} \left(\frac{dx^{(2)}}{dP}\right)_{x_m}. \qquad (9,88)$$

Соотношения (9,87) и (9,88) также являются строгими. Они позволяют сформулировать *третий закон Вревского* [49]: *при изменении температуры (давления) раствора, кривая упругости пара которого имеет максимум, состав пара раствора и состав азеотропной смеси изменяются в одном и том же направлении; при изменении температуры (давления) раствора, кривая давления пара которого имеет минимум, состав пара раствора и состав азеотропной смеси изменяются в противоположных направлениях.*

Следует отметить, что сформулированный закон Вревского имеет совершенно общий характер и справедлив для всей области существования азеотропных смесей.

Соотношения (9,84) и (9,85) показывают, что аналогичное общетермодинамическое положение справедливо и для систем с конденсированными фазами.

Можно сформулировать следующие положения, справедливые для любых бинарных систем, имеющих экстремум давления и температуры:

если система имеет максимум давления (минимум температуры) сосуществования, то при изменении давления и температуры состав системы, которому отвечает экстремум давления и температуры, и состав фазы, устойчивой при температурах выше температуры сосуществования, будут изменяться в одном и том же направлении;

если система имеет минимум давления (максимум температуры) сосуществования, то при изменении давления и температуры состав системы, при котором она имеет экстремум давления и температуры, и состав фазы, устойчивой при температурах выше температуры сосуществования, будут изменяться в противоположных направлениях.

Если же при изменении температуры и давления сравнивать направления изменения состава системы, имеющей экстремум давления и температуры, и состава фазы, устойчивой при температурах ниже температуры сосуществования фаз, то будем иметь прямо противоположные правила.

Из изложенных выводов видно, что законы Коновалова и Вревского образуют две самостоятельные группы.

Законы Коновалова описывают изменения состояния систем при изобарических или изотермических условиях, устанавливают связь между изменениями давления или температуры сосуществования фаз и изменениями состава одной из фаз при указанных условиях.

Законы же Вревского описывают изменения состояния систем, когда на изменения составов последних наложены ограничения в виде условия постоянства состава одной из сосуществующих фаз или условия равенства составов сосуществующих фаз. Они, следовательно, устанавливают связь между изменениями давления или температуры и изменениями состава при указанных ограничениях для последнего.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ДВУХФАЗНЫЕ СИСТЕМЫ, ОДНА ИЗ ФАЗ КОТОРЫХ ОДНОКОМПОНЕНТНАЯ

§ 1. Условия равновесия многокомпонентных двухфазных систем, выраженные через коэффициенты активности и фугитивности

Система уравнений (8,33), выражающая условия термодинамического равновесия многокомпонентных двухфазных систем, может быть представлена иначе, если ввести в уравнения функции Льюиса—коэффициенты активности и фугитивности [44]. При выражении состава с помощью молярных долей необходимо взять коэффициенты активности в определении Дебая [45] т. е. так называемые рациональные коэффициенты активности. Последние определяются по формуле

$$\mu_i = \mu_i^0 (P, T) + RT \ln f_i x_i. \tag{10,1}$$

Для идеальных растворов

$$\mu_i = \mu_i^0 (P, T) + RT \ln x_i. \tag{10,2}$$

В случае неидеальных растворов f_i является функцией давления, температуры и молярных долей. Для полуидеальных растворов [46], у которых парциальные молярные энтальпии и объемы не зависят от состава, но зависят от P и T, коэффициенты активности зависят только от молярных долей, и, следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln f_i}{\partial P} &= 0, \\ \frac{\partial \ln f_i}{\partial T} &= 0. \end{aligned} \tag{10,3}$$

Согласно выражениям (8,8) и (10,1), уравнение (8,67) примет вид

$$V^{(12)} dp = \eta^{(12)} dT + RT \sum_{i=1}^{n-1} \left(x_i^{(2)} - x_i^{(1)}\right) D \ln \frac{f_i^{(1)} x_i^{(1)}}{f_n^{(1)} x_n^{(1)}}. \tag{10,4}$$

Из уравнения (10,4), при условии $f_1^{(1)} = f_2^{(1)} = \ldots = f_n^{(1)} = 1$, получаем обобщенное дифференциальное уравнение для идеаль-

ных растворов. В частности, для бинарных идеальных растворов находим уравнение

$$\left(V^{(2)}-V^{(1)}\right)dP=\left(\eta^{(2)}-\eta^{(1)}\right)dT+RT\cdot\frac{x_1^{(2)}-x_1^{(1)}}{x_1^{(1)}\left(1-x_1^{(1)}\right)}dx_1^{(1)}, \quad (10,5)$$

которое лежит в основе термодинамики разбавленных бинарных растворов [2].

Обобщенное дифференциальное уравнение в переменных состава неидеального пара можно преобразовать с помощью фугитивностей компонентов P_i^*, определяемых по формуле

$$\mu_i=\mu_i^0(T)+RT\ln P_i^*. \quad (10,6)$$

Согласно равенствам (8,8) и (10,6), уравнение (8,68) можно записать следующим образом:

$$V^{(21)}dP=\eta^{(21)}dT+RT\sum_{i=1}^{n-1}\left(x_i^{(1)}-x_i^{(2)}\right)D\ln\frac{P_i^*}{P_n^*}. \quad (10,7)$$

В случае идеального пара отношение P_i^*/P_n^* в последнем уравнении необходимо заменить отношением $x_i^{(2)}/x_n^{(2)}$.

§ 2. Условия равновесия систем, одна из фаз которых однокомпонентная

Назовем первой фазой ту, которая содержит n компонентов, а второй фазой — однокомпонентную.

Следовательно, если вторая фаза состоит из n-го компонента, справедливо

$$x_1^{(2)}=x_2^{(2)}=\ldots=x_{n-1}^{(2)}=0. \quad (10,8)$$

Если учесть условие (10,8) и формулы (8,52), (8,53) и (8,73), то получим

$$V^{(12)}=V_n^{(2)}-V_n^{(1)}, \quad (10,9)$$

$$\eta^{(12)}=\eta_n^{(2)}-\eta_n^{(1)}. \quad (10,10)$$

Так как вторая фаза содержит только n-й компонент, то $V_n^{(2)}$ и $\eta_n^{(2)}$ в данном случае являются молярными объемом $\left(V^{(2)}\right)$ и энтропией $(\eta^{(2)})$ второй фазы.

Согласно выражению (8,74), справедливо

$$\sum_{i=1}^{n}x_i^{(1)}D\ln f_i^{(1)}x_i^{(1)}=0. \quad (10,11)$$

Следовательно, второе слагаемое в правой части уравнения (10,4) при условии (10,8) принимает вид

$$RT\sum_{i=1}^{n-1}\left(x_i^{(2)}-x_i^{(1)}\right)D\ln\frac{f_i^{(1)}x_i^{(1)}}{f_n^{(1)}x_n^{(1)}}=RTD\ln f_n^{(1)}x_n^{(1)}.$$

Поэтому обобщенное уравнение (10,4) можно записать следующим образом:

$$\left(V^{(2)} - V_n^{(1)}\right) dP = \left(\eta_l^{(2)} - \eta_n^{(1)}\right) dT + RTD \ln f_n^{(1)} x_n^{(1)}. \quad (10,12)$$

Уравнение (10,12) имеет совершенно общий характер для систем, одна из фаз которых содержит только один (n-й) компонент, и может быть положено в основу их термодинамической теории.

§ 3. Системы с однокомпоиеитиым паром

Для изотермических процессов, согласно равенству (10,12), справедливо

$$\left(\frac{d \ln x_n^{(1)} f_n^{(1)}}{dP}\right)_T = \frac{V^{(2)} - V_n^{(1)}}{RT} \approx \frac{V^{(2)}}{RT}. \quad (10,13)$$

Для идеальных и полуидеальных растворов имеет место равенство

$$\left(\frac{d \ln x_n^{(1)}}{dP}\right)_T = \frac{V^{(2)}}{RT}. \quad (10,14)$$

Последняя формула описывает зависимость растворимости n-го компонента в идеальном и полуидеальном растворах от давления. Формула (10,13) характеризует влияние давления на активность n-го компонента в растворе.

Если второй фазой является идеальный пар, а n-й компонент выступает в роли растворителя, то из уравнения (10,13) после интегрирования получаем

$$P = P^0 x_n^{(1)} f_n^{(1)}. \quad (10,15)$$

Для идеального раствора из равенства (10,15) вытекает формула

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \sum_{i=1}^{n-1} x_i^{(1)}, \quad (10,16)$$

которая выражает в общем виде *закон Рауля*. Здесь P^0 — давление пара чистого n-го компонента при температуре системы.

Если n-й компонент является идеальным газом, то интегрирование выражения (10,13) дает

$$P = K x_n^{(1)} f_n^{(1)}, \quad (10,17)$$

где K — константа для данной температуры.

Для идеального раствора из равенства (10,17) вытекает формула

$$P = K x_n^{(1)}, \quad (10,18)$$

выражающая *закон Генри*.

При изобарических условиях из уравнения (10,12) следует

$$\left(\frac{d\ln x_n^{(1)} f_n^{(1)}}{dT}\right)_P = -\frac{\eta^{(2)} - \eta_n^{(1)}}{RT}. \qquad (10,19)$$

Так как

$$\eta^{(2)} - \eta_n^{(1)} \equiv \frac{L_n^f}{T}, \qquad (10,20)$$

где L_n^f — молярная теплота испарения n-го компонента из раствора, то равенство (10,19) можно записать следующим образом:

$$\left(\frac{d\ln x_n^{(1)} f_n^{(1)}}{dT}\right)_P = -\frac{L_n^f}{RT^2}. \qquad (10,21)$$

Применяя формулу Кирхгоффа

$$\frac{dL_n^f}{dT} = C_P^{(1)} - C_P^{(2)}, \qquad (10,22)$$

последнее уравнение можно проинтегрировать.

Конечный результат запишется следующим образом [46]:

$$-\ln x_n^{(1)} f_n^{(1)} = \frac{L_n^{0f}}{RT_0^2}(T - T_0) + \left(\frac{T - T_0}{T_0}\right)^2 \left[-\frac{L_n^{0f}}{RT_0} - \frac{C_P^{(1)} - C_P^{(2)}}{2R}\right], \qquad (10,23)$$

где T_0 — температура кипения чистого n-го компонента при давлении системы и L_n^{0f} — молярная теплота испарения чистого n-го компонента.

Когда повышение температуры кипения $(T - T_0)$ мало, вторым членом в выражении (10,23) можно пренебречь, и, следовательно,

$$-\ln x_n^{(1)} f_n^{(1)} = \frac{L_n^{0f}}{RT_0^2}(T - T_0). \qquad (10,24)$$

Для идеального раствора после разложения в ряд $\ln \frac{1}{x_n^{(1)}}$ получаем известную формулу Вант-Гоффа для повышения температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем (n-м компонентом)

$$T - T_0 = \frac{RT_0^2}{L_n^{0f}} \sum_{i=1}^{n-1} x_i^{(1)}. \qquad (10,25)$$

§ 4. Системы с однокомпонентной твердой фазой

Если второй фазой является твердая фаза, образованная n-м компонентом, то

$$\eta_n^{(1)} - \eta^{(2)} \equiv \frac{L_n^s}{T}, \qquad (10,26)$$

где L_n^s — молярная теплота растворения (плавления) n-го компонента.

Следовательно, согласно выражению (10,12)

$$\left(\frac{d \ln x_n^{(1)} f_n^{(1)}}{dT}\right)_P = \frac{L_n^s}{RT^2}. \qquad (10,27)$$

Интегрирование последнего уравнения дает [46]

$$-\ln x_n^{(1)} f_n^{(1)} = \frac{L_n^{0s}}{RT_0^2}(T_0 - T) + \left(\frac{T_0 - T}{T_0}\right)^2 \left[\frac{L_n^{0s}}{RT_0} - \frac{C_P^{(1)} - C_P^{(2)}}{2R}\right], \qquad (10,28)$$

где L_n^{0s} — молярная теплота плавления чистого n-го компонента и T_0 — его температура плавления.

Делая те же приближения, что и для формулы (10,23), находим для неидеального раствора

$$-\ln x_n^{(1)} f_n^{(1)} = \frac{L_n^{0s}}{RT_0^2}(T_0 - T) \qquad (10,29)$$

и для идеального раствора известную формулу Вант-Гоффа

$$T_0 - T = \frac{RT_0^2}{L_n^{0s}} \sum_{i=1}^{n-1} x_i^{(1)}. \qquad (10,30)$$

Формулы

$$\left(\frac{d \ln x_n^{(1)} f_n^{(1)}}{dP}\right)_T = \frac{V^{(2)} - V_n^{(1)}}{RT} \qquad (10,31)$$

и

$$\left(\frac{d \ln x_n^{(1)}}{dP}\right)_T = \frac{V^{(2)} - V_n^{(1)}}{RT} \qquad (10,32)$$

характеризуют влияние давления на активность и растворимость компонента, образующего твердую фазу.

Знак производных, а следовательно, и характер влияния давления на активность и растворимость (в случае идеального раствора) определяются знаком разности $(V^{(2)} - V_n^{(1)})$.

О ВЛИЯНИИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА НА ДАВЛЕНИЕ И ТЕМПЕРАТУРУ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ДВУХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФАЗ

При обсуждении влияния изменения состава на состояние равновесия двухфазных многокомпонентных систем возникают следующие три основных вопроса:

1. Как влияет изменение состава на давление и температуру сосуществующих фаз?

2. Какими особенностями в отношении состава обладают системы, имеющие экстремум давления и температуры?

3. Как изменяется состав одной фазы при изменении состава другой фазы?

В случае бинарных систем раствор — пар ответы на эти вопросы дают законы Коновалова. Поэтому решение поставленных вопросов позволит установить, применимы ли законы Коновалова к многокомпонентным системам раствор — пар.

В настоящей главе будет обсужден первый из трех сформулированных вопросов [42, 55—60].

§ 1. Общая формулировка задачи

Специфика многокомпонентных ($n \geqslant 3$) систем по отношению к бинарным системам состоит в том, что в них можно осуществить, вообще говоря, бесконечное множество способов изменения состава, тогда как в двойных системах возможен только один способ ($dx_1 = -dx_2$). В связи с этим при обсуждении вопроса о влиянии изменения состава на давление и температуру сосуществования двух многокомпонентных фаз необходим иной подход, чем в случае бинарных систем.

При обсуждении этого вопроса в случае многокомпонентных систем беспредметно говорить о влиянии изменения состава на давление и температуру сосуществования фаз без указания избранного способа изменения состава. Поэтому не существует общего ответа на поставленный вопрос. Он решается особо для каждого конкретного способа изменения состава.

В этом заключается качественная специфика решения рассматриваемого вопроса для многокомпонентных систем по сравнению с его решением для бинарных систем. Отсюда вытекает и вся сложность рассматриваемой задачи.

Сказанное целиком и полностью относится и к решению других вопросов теории гетерогенных систем, связанных с влиянием изменения состава.

В случае тройных систем составы фаз принято изображать точками в концентрационном треугольнике Гиббса.

Каждому способу изменения состава трехкомпонентной фазы в треугольнике составов будет отвечать семейство кривых составов, уравнение которого можно записать в общем виде следующим образом:

$$F\left(x_1^{(1)},\ x_2^{(1)},\ C\right)=0, \tag{11,1}$$

где C — переменный, но независящий от молярных долей параметр, путем варьирования значения которого можно получить уравнение любой кривой составов рассматриваемого семейства. Уравнение семейства кривых составов (11,1) ради определенности записано в переменных состава первой фазы.

В результате дифференцирования по молярным долям получим

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{F=0}=-\frac{F_{x_1}}{F_{x_2}}, \tag{11,2}$$

где

$$F_{x_1}=\left(\frac{\partial F}{\partial x_1^{(1)}}\right)_{C,\ x_2^{(1)}};\quad F_{x_2}=\left(\frac{\partial F}{\partial x_2^{(1)}}\right)_{C,\ x_1^{(1)}}. \tag{11,3}$$

Индекс $F=0$ указывает на избранный способ изменения состава.

В основу термодинамики многокомпонентных систем может быть положена система дифференциальных уравнений (8,33).

Обобщенное дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса для тройных систем в переменных состава первой фазы, согласно выражению (8,65), имеет вид

$$V^{(12)}dP=\eta^{(12)}dT+\varphi_1 dx_1^{(1)}+\varphi_2 dx_2^{(1)}, \tag{11,4}$$

где

$$\varphi_1=\zeta_{11}^{(1)}\left(x_1^{(2)}-x_1^{(1)}\right)+\zeta_{12}^{(1)}\left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right), \tag{11,5}$$

$$\varphi_2=\zeta_{12}^{(1)}\left(x_1^{(2)}-x_1^{(1)}\right)+\zeta_{22}^{(1)}\left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right). \tag{11,6}$$

Напомним, что

$$\zeta_{ik}^{(1)}=\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_i\partial x_k}\right)^{(1)}.$$

Уравнение (11,4) описывает влияние изменения состава первой фазы на давление и температуру сосуществования при л ю б о м способе изменения состава. Если же в уравнение (11,4)

ввести условие (11,2), то получим уравнение, описывающее влияние изменения состава на давление и температуру для данного способа изменения состава.

Если с помощью равенства (11,2) выразить $dx_2^{(1)}$ через $dx_1^{(1)}$ и подставить в уравнение (11,4), то получим

$$V^{(12)}dP=\eta^{(12)}dT+\frac{\varphi_1F_{x_2}-\varphi_2F_{x_1}}{F_{x_2}}dx_1^{(1)}. \qquad (11,7)$$

Отсюда находим

$$\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T;\ F=0}=R_1\cdot\frac{x_1^{(2)}-x_1^{(1)}}{V^{(12)}} \qquad (11,8)$$

и

$$\left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_{P;\ F=0}=-R_1\cdot\frac{x_1^{(2)}-x_1^{(1)}}{\eta^{(12)}}, \qquad (11,9)$$

где

$$R_1\equiv\frac{\varphi_1F_{x_2}-\varphi_2F_{x_1}}{F_{x_2}\left(x_1^{(2)}-x_1^{(1)}\right)}. \qquad (11,10)$$

Производные (11,8) и (11,9) устанавливают связь между изменениями давления и температуры и распределением первого компонента между фазами при рассматриваемом способе изменения состава.

Если в уравнении (11,4) с помощью равенства (11,2) исключить $dx_1^{(1)}$, то аналогичным образом получим

$$V^{(12)}dP=\eta^{(12)}dT+\frac{\varphi_2F_{x_1}-\varphi_1F_{x_2}}{F_{x_1}}dx_2^{(1)}, \qquad (11,11)$$

$$\left(\frac{dP}{dx_2^{(1)}}\right)_{T;\ F=0}=R_2\cdot\frac{x_2^{(2)}-x_2^{(1)}}{V^{(12)}}, \qquad (11,12)$$

$$\left(\frac{dT}{dx_2^{(1)}}\right)_{P;\ F=0}=-R_2\cdot\frac{x_2^{(2)}-x_2^{(1)}}{\eta^{(12)}}, \qquad (11,13)$$

где

$$R_2\equiv\frac{\varphi_2F_{x_1}-\varphi_1F_{x_2}}{F_{x_1}\left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right)}. \qquad (11,14)$$

Полученные уравнения справедливы для тройных систем любого типа. Они позволяют обсудить вопрос относительно применимости первого закона Коновалова к трехкомпонентным растворам. Назовем раствор первой фазой, а сосуществующий с ним пар — второй фазой.

Будем считать по аналогии с двойными системами, что первый закон Коновалова справедлив для тройных систем при данном способе изменения состава в том случае, если увеличение концентрации компонента, содержание которого в паре больше, чем в растворе, приводит к возрастанию

давления пара и понижению температуры кипения раствора, т. е. если выполняются следующие условия:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\ F=0} &\gtrless 0,\\ \left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\ F=0} &\lessgtr 0\end{aligned}\right\}\quad \text{при}\quad x_1^{(2)} \gtrless x_1^{(1)};\qquad (11,15)$$

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{dP}{dx_2^{(1)}}\right)_{T,\ F=0} &\gtrless 0,\\ \left(\frac{dT}{dx_2^{(1)}}\right)_{P,\ F=0} &\lessgtr 0\end{aligned}\right\}\quad \text{при}\quad x_2^{(2)} \gtrless x_2^{(1)}.\qquad (11,16)$$

Из формул (11,8), (11,9), (11,12) и (11,13) следует, что первый закон Коновалова будет применим к тройным системам при данном способе изменения состава, если

$$\left.\begin{aligned}R_1 > 0,\\ R_2 > 0,\end{aligned}\right\}\qquad (11,17)$$

поскольку $V^{(12)}$ и $\eta^{(12)}$ для процесса испарения имеют положительные значения.

Неравенства (11,17) являются *условиями применимости первого закона Коновалова к тройным растворам.*

Как видно из выражений (11,10) и (11,14), знаки и величина множителей R_1 и R_2 зависят не только от природы рассматриваемой тройной системы, но и от избранного способа изменения состава. Если множители R_1 и R_2 имеют отрицательные значения, то увеличение концентрации компонента, содержание которого в паре больше, чем в растворе, вызовет понижение давления пара и повышение температуры кипения раствора.

Таким образом, если при рассматриваемом способе изменения состава раствора множители R_1 и R_2 могут иметь только положительные значения, то при этом способе изменения состава первый закон Коновалова будет выполняться с термодинамической необходимостью. Если же при каком-либо способе изменения состава раствора возможны отрицательные значения R_1 и R_2, то окажется возможным невыполнение закона.

Согласно уравнениям (11,7) и (11,11), давление и температура при данном способе изменения состава проходят через экстремум, если множители при $dx_1^{(1)}$ и $dx_2^{(1)}$ становятся равными нулю и, следовательно,

$$\varphi_1 F_{x_2} - \varphi_2 F_{x_1} = 0.\qquad (11,18)$$

Согласно равенству (11,4), дифференциальное уравнение изотермо-изобарических кривых составов можно записать так:

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\ T} = -\frac{\varphi_1}{\varphi_2}.\qquad (11,19)$$

С учетом выражений (11,2) и (11,9) условия экстремума давления и температуры при данном способе изменения состава (11,18) можно представить следующим образом:

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{F=0} = \left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T}. \qquad (11,20)$$

Выражение (11,20) имеет простой геометрический смысл. Производная $\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{F=0}$ характеризует наклон касательной к кривой, по которой изменяется состав первой фазы, а производная $\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T}$ — наклон касательной к изотермо-изобарической кривой составов.

Следовательно, согласно равенству (11,20), *давление и температура сосуществования фаз проходят через экстремум, если кривая изменения состава раствора касается изотермо-изобарической кривой составов.* Геометрическое место точек касания указанных кривых образуют кривую составов, которым отвечают экстремальные значения давления и температуры.

Давление и температура имеют экстремум в том случае, если на поверхностях давления и температуры ($P = P(x_1, x_2)$ и $T = T(x_1, x_2)$) существуют складки, которые при избранном способе изменения состава пересекаются.

Как видно из выведенных уравнений, вопрос о влиянии изменения состава на давление и температуру сосуществования фаз сводится к исследованию множителей R_1 и R_2 для различных способов изменения состава.

Отметим, что в случае систем, содержащих более трех компонентов, вопрос о влиянии изменения состава на давление и температуру сосуществования фаз решается аналогичным образом. Если число компонентов равно n, то избранный способ изменения состава будет описываться $n-2$ уравнениями, устанавливающими связь между $n-1$ молярными долями.

Перейдем теперь к обсуждению рассматриваемого вопроса для некоторых конкретных способов изменения состава, представляющих теоретический или практический интерес.

§ 2. Об изменении давления и температуры сосуществования фаз при изменении состава по кривым термодинамического упрощения

Обратимся к обобщенному дифференциальному уравнению Ван-дер-Ваальса, записанному с помощью частных дифференциалов по составу $D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)$.

Уравнения (8,67) и (8,68) можно записать в общем виде следующим образом:

$$\left[V^{(2)}-V^{(1)}-\sum_{i=1}^{n-1}\left(x_i^{(2)}-x_i^{(1)}\right)\cdot\frac{\partial V}{\partial x_i}\right]dP=$$

$$=\left[\eta^{(2)}-\eta^{(1)}-\sum_{i=1}^{n-1}\left(x_i^{(2)}-x_i^{(1)}\right)\frac{\partial\eta}{\partial x_i}\right]dT+\sum_{i=1}^{n-1}\left(x_i^{(2)}-x_i^{(1)}\right)D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right). \quad (11,21)$$

Если величинам без верхних индексов $\frac{\partial V}{\partial x_i}$, $\frac{\partial\eta}{\partial x_i}$ и $D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)$ приписать верхний индекс „1", то получим уравнение (8,67), а если приписать индекс „2", то получим уравнение (8,68). Обозначим множители при dP и dT в уравнении (11,21) символами $V^{(rs)}$ и $\eta^{(rs)}$.

Тогда, согласно уравнению (11,21), справедливо

$$\left[\frac{dP}{D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)}\right]_{T,\,\alpha_{k\neq i}}=\frac{x_i^{(2)}-x_i^{(1)}}{V^{(rs)}}, \quad (11,22)$$

$$\left[\frac{dT}{D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)}\right]_{P,\,\alpha_{k\neq i}}=-\frac{x_i^{(2)}-x_i^{(1)}}{\eta^{(rs)}}. \quad (11,23)$$

Индекс $\alpha_{k\neq i}$ указывает на то, что дифференцирование проводится при условии

$$D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)=\ldots=D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_{i-1}}\right)=D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_{i+1}}\right)=\ldots=D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_{n-1}}\right)=0. \quad (11,24)$$

Если учесть уравнение (8,8), то условия (11,24) можно записать иначе:

$$D\mu_1=\ldots=D\mu_{i-1}=D\mu_{i+1}=\ldots=D\mu_n. \quad (11,25)$$

Запишем условия (11,24) в развернутом виде:

$$\left.\begin{aligned}
&\zeta_{11}dx_1+\ldots+\zeta_{1,\,i-1}dx_{i-1}+\zeta_{1,\,i+1}dx_{i+1}+\ldots+\\
&\quad+\zeta_{1,\,n-1}dx_{n-1}=-\zeta_{1,\,i}dx_i,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\zeta_{i-1,\,1}dx_1+\ldots+\zeta_{i-1,\,i-1}dx_{i-1}+\zeta_{i-1,\,i+1}dx_{i+1}+\ldots+\\
&\quad+\zeta_{i-1,\,n-1}dx_{n-1}=-\zeta_{i-1,\,i}dx_i,\\
&\zeta_{i+1,\,1}dx_1+\ldots+\zeta_{i+1,\,i-1}dx_{i-1}+\zeta_{i+1,\,i+1}dx_{i+1}+\ldots+\\
&\quad+\zeta_{i+1,\,n-1}dx_{n-1}=-\zeta_{i+1,\,i}dx_i,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\zeta_{n-1,\,1}dx_1+\ldots+\zeta_{n-1,\,i-1}dx_{i-1}+\zeta_{n-1,\,i+1}dx_{i+1}+\ldots+\\
&\quad+\zeta_{n-1,\,n-1}dx_{n-1}=-\zeta_{n-1,\,i}dx_i.
\end{aligned}\right\} \quad (11,26)$$

Система (11,26) состоит из $n-2$ уравнений и устанавливает связь между изменениями $n-1$ молярных долей. Ее определитель имеет следующий вид:

$$\Delta_{n-2}^{(i,\,i)} \equiv \begin{vmatrix} \zeta_{11} & \ldots & \zeta_{1,\,i-1} & \zeta_{1,\,i+1} & \ldots & \zeta_{1,\,n-1}, \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \zeta_{i-1,\,1} & \ldots & \zeta_{i-1,\,i-1} & \zeta_{i-1,\,i+1} & \ldots & \zeta_{i-1,\,n-1}, \\ \zeta_{i+1,\,1} & \ldots & \zeta_{i+1,\,i-1} & \zeta_{i+1,\,i+1} & \ldots & \zeta_{i+1,\,n-1}, \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \zeta_{n-1,\,1} & \ldots & \zeta_{n-1,\,i-1} & \zeta_{n-1,\,i+1} & \ldots & \zeta_{n-1,\,n-1}. \end{vmatrix} \qquad (11{,}27)$$

Определитель $\Delta_{n-2}^{(i,\,i)}$ может быть получен из определителя Δ_{n-1} (см. формулу (3,43)) вычеркиванием i-й горизонтали и i-й вертикали. Его порядок равен $n-2$. Согласно условиям устойчивости (3,43) и (3,47), он положителен, т. е.

$$\Delta_{n-2}^{(i,\,i)} > 0. \qquad (11{,}28)$$

Из системы уравнений (11,26) получаем

$$dx_k = \frac{\Delta_{n-2}^{(i,\,k)}}{\Delta_{n-2}^{(i,\,i)}}\, dx_i, \qquad (11{,}29)$$

где определитель $\Delta_{n-2}^{(i,\,k)}$ получается из $\Delta_{n-2}^{(i,\,i)}$ путем замены элементов k-й вертикали коэффициентами при dx_i в системе (11,26); $k = 1, \ldots, i-1, i+1, \ldots, n-1$.

Таким образом, при условии (11,24) изменяется независимо только одна молярная доля (x_i), а все остальные молярные доли изменяются согласно равенствам (11,29).

Отсюда следует

$$\left[\frac{D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)}{dx_i}\right]_{\alpha_{k\neq i}} = \sum_{j=1}^{n-1} \zeta_{ij}\left(\frac{dx_j}{dx_i}\right)_{\alpha_{k\neq i}} =$$

$$= \frac{1}{\Delta_{n-2}^{(i,\,i)}}\left[\zeta_{ii}\Delta_{n-2}^{(i,\,i)} - \sum_{j\neq i}^{n-1} \zeta_{ij}\Delta_{n-2}^{(i,\,j)}\right].$$

Легко заметить, что выражение, стоящее в скобках, является разложением определителя Δ_{n-1} по элементам i-й строки. Поэтому справедливо

$$\left[\frac{D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)}{dx_i}\right]_{\alpha_{k\neq i}} = \frac{\Delta_{n-1}}{\Delta_{n-2}^{(i,\,i)}}. \qquad (11{,}30)$$

Согласно выражению (11,30), производная (11,22) может быть представлена следующим образом:

$$\left[\frac{dP}{D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)}\right]_{T,\,\alpha_{k\neq i}} = \left(\frac{dP}{dx_i}\right)_{T,\,\alpha_{k\neq i}} \frac{\Delta_{n-2}^{(i,\,i)}}{\Delta_{n-1}} = \frac{x_i^{(2)} - x_i^{(1)}}{V^{(rs)}}. \qquad (11{,}31)$$

Отсюда следует

$$\left(\frac{dP}{dx_i}\right)_{T,\,\alpha_{k\neq i}} = \frac{\Delta_{n-1}}{\Delta_{n-2}^{(i,\,i)}} \cdot \frac{x_i^{(2)} - x_i^{(1)}}{V^{(rs)}}. \qquad (11,32)$$

Аналогичным путем из равенства (11,23) получаем

$$\left(\frac{dT}{dx_i}\right)_{P,\,\alpha_{k\neq i}} = -\frac{\Delta_{n-1}}{\Delta_{n-2}^{(i,\,i)}} \cdot \frac{x_i^{(2)} - x_i^{(1)}}{\eta^{(rs)}}. \qquad (11,33)$$

Производные (11,32) и (11,33) характеризуют изменение давления и температуры при изменении концентрации i-го компонента и выполнении условия постоянства температуры или давления и условий (11,24) и (11,25).

Если изменять концентрацию i-го компонента и одновременно изменять молярные доли всех остальных компонентов согласно формулам (11,29), т. е. так, чтобы химические потенциалы всех компонентов, за исключением i-го, изменялись на одну и ту же величину, то изменения давления и температуры будут описываться формулами (11,32) и (11,33).

Из изложенного следует, что уравнения (11,24) и эквивалентные им уравнения (11,25), (11,27) и (11,29) можно рассматривать как дифференциальные уравнения семейства кривых составов. Кривые составов, которые описываются указанными дифференциальными уравнениями, в дальнейшем будут называться *кривыми термодинамического упрощения*.

Сравнение производных (11,32) и (11,33) с производными для бинарных систем (9,4)—(9,7) показывает, что первые по форме совершенно аналогичны вторым.

Знаки производных $\left(\frac{dP}{dx_i}\right)_{T,\,\alpha_{k\neq i}}$ и $\left(\frac{dT}{dx_i}\right)_{P,\,\alpha_{k\neq i}}$, как видно из уравнений (11,32) и (11,33), находятся в прямой связи со знаком разности $\left(x_i^{(2)} - x_i^{(1)}\right)$. Иначе говоря, при изменении состава многокомпонентной двухфазной системы по кривым термодинамического упрощения характер изменения давления и температуры зависит от того, как распределен i-й компонент между сосуществующими фазами.

Следовательно, для систем раствор—пар справедливо

$$\left(\frac{dP}{dx_i^{(1)}}\right)_{T,\,\alpha_{k\neq i}} > 0, \quad \text{если } x_i^{(2)} > x_i^{(1)};$$

$$\left(\frac{dP}{dx_i^{(1)}}\right)_{T,\,\alpha_{k\neq i}} < 0, \quad \text{если } x_i^{(2)} < x_i^{(1)}; \qquad (11,34)$$

$$\left(\frac{dP}{dx_i^{(1)}}\right)_{T,\,\alpha_{k\neq i}} = 0 \quad \text{и} \quad x_i^{(2)} = x_i^{(1)}.$$

Для производной $\left(\frac{dT}{dx_l^{(1)}}\right)_{P,\, a_{k \neq l}}$ знаки неравенств будут противоположными, так как в уравнении (11,33) стоит знак минус.

Как видно из условия (11,34), *при изменении состава многокомпонентного раствора по кривым термодинамического упрощения первый закон Коновалова выполняется.* В этом отношении многокомпонентный раствор при изменении состава по кривым термодинамического упрощения ведет себя подобно бинарному раствору.

Обратимся теперь к трехкомпонентным растворам.

Первоначально выясним, какой вид имеют кривые термодинамического упрощения для тройных идеальных растворов.

Согласно условиям (11,24) и (11,25), для трехкомпонентных систем имеем следующие уравнения кривых термодинамического упрощения:

$$D\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1}\right)^{(1)} = D\mu_1^{(1)} - D\mu_3^{(1)} = 0, \tag{11,35}$$

$$D\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_2}\right)^{(1)} = D\mu_2^{(1)} - D\mu_3^{(1)} = 0, \tag{11,36}$$

$$D\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1} - \frac{\partial \zeta}{\partial x_2}\right)^{(1)} = D\mu_1^{(1)} - D\mu_2^{(1)} = 0. \tag{11,37}$$

Согласно формуле (10,2), для идеальных растворов эти уравнения принимают вид:

$$\left.\begin{aligned} d\ln\frac{x_1^{(1)}}{x_3^{(1)}} &= 0,\\ d\ln\frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}} &= 0,\\ d\ln\frac{x_1^{(1)}}{x_2^{(1)}} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{11,38}$$

После интегрирования получаем

$$\left.\begin{aligned} \frac{x_1^{(1)}}{x_3^{(1)}} &= \text{const},\\ \frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}} &= \text{const},\\ \frac{x_1^{(1)}}{x_2^{(1)}} &= \text{const}. \end{aligned}\right\} \tag{11,39}$$

Легко заметить, что уравнения (11,39) являются уравнениями семейства секущих (A_2A_2', A_1A_1' и A_3A_3'), выходящих из вершин концентрационного треугольника Гиббса (рис. 11.1). Следовательно, кривые термодинамического упрощения для идеальных тройных растворов являются секущими концентрационного треугольника. В случае идеальных растворов при изменении состава по секущим химические потенциалы тех компонентов, концентрации которых при этом остаются в постоянном отношении, испытывают, как функции состава, равные приращения.

Следовательно, можно сделать следующий вывод:

если тройной раствор идеален, то первый закон Коновалова будет выполняться при изменении состава раствора по секущим концентрационного треугольника.

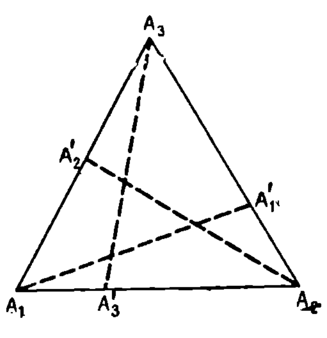


Рис. 11.1

Это положение справедливо и для реальных растворов, не слишком сильно отличающихся от идеальных.

При отклонении тройных растворов от состояния идеальности ход кривых термодинамического упрощения, вообще говоря, не будет совпадать с ходом секущих. В этом случае ход кривых термодинамического упрощения на всем их протяжении не известен, так как уравнения (11,35)—(11,37) невозможно проинтегрировать. Однако ход этих кривых в непосредственной близости от сторон и вершин концентрационного треугольника можно установить.

Чтобы сделать это, запишем уравнения (11,35) и (11,36) в развернутом виде:

$$\zeta_{11}^{(1)} dx_1^{(1)} + \zeta_{12}^{(1)} dx_2^{(1)} = 0, \qquad (11,40)$$

$$\zeta_{21}^{(1)} dx_1^{(1)} + \zeta_{22}^{(1)} dx_2^{(1)} = 0. \qquad (11,41)$$

Согласно формуле (10,1), справедливо

$$\zeta_{11}^{(1)} = a_{11} + RT \cdot \frac{1 - x_2^{(1)}}{x_1^{(1)} x_3^{(1)}}, \qquad (11,42)$$

$$\zeta_{12}^{(1)} = a_{12} + RT \cdot \frac{1}{x_3^{(1)}}, \qquad (11,43)$$

$$\zeta_{22}^{(1)} = a_{22} + RT \cdot \frac{1 - x_1^{(1)}}{x_2^{(1)} x_3^{(1)}}, \qquad (11,44)$$

где

$$a_{11} \equiv RT \cdot \frac{\partial}{\partial x_1^{(1)}} \ln \frac{f_1^{(1)}}{f_3^{(1)}}, \qquad (11,45)$$

$$a_{12} \equiv RT \cdot \frac{\partial}{\partial x_1^{(1)}} \ln \frac{f_2^{(1)}}{f_3^{(1)}}, \tag{11,46}$$

$$a_{22} \equiv RT \cdot \frac{\partial}{\partial x_2^{(1)}} \ln \frac{f_2^{(1)}}{f_3^{(1)}}. \tag{11,47}$$

Тогда, согласно выражениям (11,42)—(11,44), уравнение (11,40) можно записать следующим образом:

$$\left(\frac{dx_1^{(1)}}{dx_2^{(1)}}\right)_{\alpha_{13}} = -\frac{\zeta_{12}^{(1)}}{\zeta_{11}^{(1)}} = -x_1^{(1)} \cdot \frac{1 + a_{12}\left(1 - x_1^{(1)} - x_2^{(1)}\right)}{1 - x_2^{(1)} + a_{11}x_1^{(1)}\left(1 - x_1^{(1)} - x_2^{(1)}\right)}. \tag{11,48}$$

Уравнение (11,48) является строгим дифференциальным уравнением семейства кривых термодинамического упрощения, при движении по которым химические потенциалы 1-го и 3-го компонентов изменяются на равные величины. Назовем эти кривые α_{13}-кривыми.

Аналогичным образом можно преобразовать уравнение (11,41):

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{\alpha_{23}} = -\frac{\zeta_{12}^{(1)}}{\zeta_{22}^{(1)}} = -x_2^{(1)} \cdot \frac{1 + a_{12}\left(1 - x_1^{(1)} - x_2^{(1)}\right)}{1 - x_1^{(1)} + a_{22}x_2^{(1)}\left(1 - x_1^{(1)} - x_2^{(1)}\right)}. \tag{11,49}$$

Это уравнение описывает кривые термодинамического упрощения, при движении по которым испытывают равные приращения, как функции состава, химические потенциалы 2-го и 3-го компонентов. Для краткости кривые термодинамического упрощения, уравнениями которых являются (11,49) и (11,37), будем называть соответственно α_{23}- и α_{12}-кривыми. Индексы при α указывают на химические потенциалы, изменяющиеся на равные величины. При этом имеются в виду частные дифференциалы по составу.

Для идеальных растворов

$$a_{11} = a_{12} = a_{22} = 0. \tag{11,50}$$

Интегрирование уравнений (11,48) и (11,49) при выполнении этих условий приводит к уравнениям (11,39).

Дифференциальные уравнения (11,48) и (11,49) не могут быть проинтегрированы в общем виде, поскольку неизвестен вид зависимости a_{11}, a_{12} и a_{22} от давления, температуры и состава. Однако они позволяют судить о форме кривых термодинамического упрощения вблизи от вершин и сторон концентрационного треугольника.

Для трехкомпонентного раствора имеются три семейства (α_{13}-, α_{23}-, α_{12}-) кривых термодинамического упрощения. Как видно из их уравнений, кривые упрощения данного семейства выходят из соответствующей вершины и заканчиваются на противолежащей стороне концентрационного треугольника.

1. Рассмотрим ход кривых термодинамического упрощения вблизи от вершин.

Вблизи от вершины A_2 (рис. 11.1) выполняется условие

$$\left.\begin{array}{l} x_1^{(1)} \longrightarrow 0, \\ x_3^{(1)} \longrightarrow 0, \end{array}\right\} \qquad (11,51)$$

и, следовательно, уравнение (11,48) принимает вид

$$\left(\frac{dx_1^{(1)}}{dx_2^{(1)}}\right)_{\alpha_{13}} \approx -\frac{x_1^{(1)}}{1-x_2^{(1)}}, \qquad (11,52)$$

что при интегрировании дает первое уравнение в системе (11,39). Следовательно, α_{13}-кривые при выходе из вершины A_2 совпадают с секущими, выходящими из указанной вершины.

Вблизи от вершины A_1 справедливо

$$\left.\begin{array}{l} x_2^{(1)} \longrightarrow 0, \\ x_3^{(1)} \longrightarrow 0. \end{array}\right\} \qquad (11,53)$$

Поэтому уравнение (11,49) можно записать для окрестности вершины A_1 следующим образом:

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{\alpha_{23}} \approx -\frac{x_2^{(1)}}{1-x_1^{(1)}}, \qquad (11,54)$$

что при интегрировании дает второе уравнение в системе (11,39).

Аналогичные выражения имеют место для вершины A_3.

На основании изложенного можно сделать вывод:

вблизи от вершин концентрационного треугольника ход кривых термодинамического упрощения совпадает с ходом секущих, выходящих из вершин.

2. Рассмотрим ход α_{13}-кривых вблизи от сторон A_1A_2, A_1A_3 и A_2A_3.

В непосредственной близости от стороны A_1A_2 выполняется условие

$$x_3^{(1)} \to 0, \qquad (11,55)$$

и, следовательно, уравнение (11,48) переходит в уравнение (11,52).

Таким образом, кривые упрощения, принадлежащие семейству α_{13}-кривых и проходящие в непосредственной близости от стороны A_1A_2, являются секущими.

Вблизи от стороны A_2A_3 справедливо

$$x_1^{(1)} \to 0, \qquad (11,56)$$

и поэтому уравнение (11,48) принимает вид

$$\left(\frac{dx_1^{(1)}}{dx_2^{(1)}}\right)_{\alpha_{13}} = -\frac{x_1^{(1)}}{1-x_2^{(1)}} - a_{12}x_1^{(1)}, \qquad (11,57)$$

что указывает на линейный ход α_{13}-кривых вблизи от стороны A_2A_3.

Аналогичные выражения можно вывести и для кривых упрощения, принадлежащих семействам α_{23}- и α_{12}-кривых.

Следовательно, *кривые термодинамического упрощения, проходящие вдоль сторон концентрационного треугольника в непосредственной близости от последних, совпадают с секущими треугольника, выходящими из его вершин.*

3. Обсудим форму кривых термодинамического упрощения при выходе их со стороны концентрационного треугольника.

Для примера рассмотрим форму α_{13}-кривых при выходе со стороны A_1A_3.

Вблизи от стороны A_1A_3 выполняется условие

$$x_2^{(1)} \to 0. \tag{11,58}$$

Введем новые переменные ξ и θ, определяемые по формулам

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(1)} &= x_1^0 + \xi, \\ x_2^{(1)} &= \theta, \end{aligned}\right\} \tag{11,59}$$

где x_1^0 — значение координаты $x_1^{(1)}$ на стороне A_1A_3 в точке, из которой выходит рассматриваемая α_{13}-кривая.

Следовательно,

$$\left.\begin{aligned} dx_1^{(1)} &= d\xi, \\ dx_2^{(1)} &= d\theta. \end{aligned}\right\} \tag{11,60}$$

Если в уравнении (11,48) выразить $x_1^{(1)}$ и $x_2^{(1)}$ через ξ и θ согласно выражениям (11,59) и придать последним достаточно малые значения, то получим

$$\left(\frac{dx_1^{(1)}}{dx_2^{(1)}}\right)_{\alpha_{13}} = -\frac{x_1^0\left[1 + \left(1 - x_1^0\right)a_{12}^0\right]}{1 + x_1^0\left(1 - x_1^0\right)a_{11}^0}, \tag{11,61}$$

где a_{11}^0 и a_{12}^0 — предельные значения величин a_{11} и a_{12} на стороне A_1A_3, являющиеся постоянными для данных значений давления или температуры и x_1^0.

Отсюда видно, что при выходе со стороны A_1A_3 α_{13}-кривые имеют линейный ход, не совпадающий, вообще говоря, с ходом секущих. Аналогичные выражения имеют место и для сторон A_1A_2, A_2A_3. Таким образом, *кривые термодинамического упрощения при выходе со сторон концентрационного треугольника вблизи сторон имеют линейный ход.*

Для α_{13}-кривых уравнения (11,32) и (11,33) принимают вид

$$\left(\frac{dP}{dx_2^{(1)}}\right)_{T,\,\alpha_{13}} = \frac{\Delta_2^{(1)}}{\zeta_{11}^{(1)}} \cdot \frac{x_2^{(2)} - x_2^{(1)}}{V^{(12)}}, \tag{11,62}$$

$$\left(\frac{dT}{dx_2^{(1)}}\right)_{P,\,\alpha_{13}} = -\frac{\Delta_2^{(1)}}{\zeta_{11}^{(1)}} \cdot \frac{x_2^{(2)} - x_2^{(1)}}{\eta^{(12)}}. \tag{11,63}$$

Если сравнивать уравнения (11,2) и (11,40), то при изменении состава тройного раствора по α_{13}-кривым справедливо

$$\left.\begin{aligned} F_{x_1} &= \zeta_{11}^{(1)}, \\ F_{x_2} &= \zeta_{12}^{(1)}. \end{aligned}\right\} \tag{11,64}$$

Поэтому, согласно тождеству (11,14) и условиям устойчивости (3,44) и (3,45),

$$R_2 = \frac{\zeta_{11}^{(1)}\zeta_{22}^{(1)} - \left(\zeta_{12}^{(1)}\right)^2}{\zeta_{11}^{(1)}} = \frac{\Delta_2^{(1)}}{\zeta_{11}} > 0. \tag{11,65}$$

Отсюда видно, что формулы (11,12), (11,13) и (11,62), (11,63) согласуются между собою.

Согласно условиям (11,17), множитель R_2 должен быть положительным, чтобы выполнялся первый закон Коновалова. Как видно из неравенства (11,65), при изменении состава по α_{13}-кривым это требование удовлетворяется.

Для α_{23}-кривых, согласно уравнениям (11,32) и (11,33), справедливо

$$\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\,\alpha_{23}} = \frac{\Delta_2^{(1)}}{\zeta_{22}^{(1)}} \cdot \frac{x_1^{(2)} - x_1^{(1)}}{V^{(12)}}, \tag{11,66}$$

$$\left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,\alpha_{23}} = -\frac{\Delta_2^{(1)}}{\zeta_{22}^{(1)}} \cdot \frac{x_1^{(2)} - x_1^{(1)}}{\eta^{(12)}}. \tag{11,67}$$

Сравнение выражений (11,2) и (11,41) дает

$$\left.\begin{aligned} F_{x_1} &= \zeta_{12}^{(1)}, \\ F_{x_2} &= \zeta_{22}^{(1)}. \end{aligned}\right\} \tag{11,68}$$

Тогда, согласно тождеству (11,10), справедливо

$$R_1 = \frac{\zeta_{11}^{(1)}\zeta_{22}^{(1)} - \left(\zeta_{12}^{(1)}\right)^2}{\zeta_{22}^{(1)}} = \frac{\Delta_2^{(1)}}{\zeta_{22}^{(1)}} > 0, \tag{11,69}$$

Следовательно, формулы (11,66) и (11,67) согласуются с общими уравнениями (11,8) и (11,9).

При движении по α_{12}-, α_{13}- и α_{23}-кривым изменяются на равные величины, как функции состава, химические потенциалы соответственно 1-го и 2-го, 1-го и 3-го, 2-го и 3-го компонентов.

Поэтому, согласно формулам (11,62), (11,63), (11,66) и (11,67), можно сделать следующий вывод:

при изменении состава тройного раствора по кривым термодинамического упрощения первый закон Коновалова выполняется с термодинамической необходимостью относительно того компонента, для которого не соблюдается условие термодинамического упрощения.

При этом имеется в виду, что условие термодинамического упрощения выполняется для тех компонентов, химические потенциалы которых изменяются на равные величины.

Для примера обратимся к экспериментальным данным о равновесии между раствором и паром в тройной системе бензол—циклогексан—изопропиловый спирт [61]. Экспериментальные данные позволили выявить в указанной системе ход кривых термодинамического упрощения и проследить выполнение закона Коновалова при изменении состава раствора по ним.

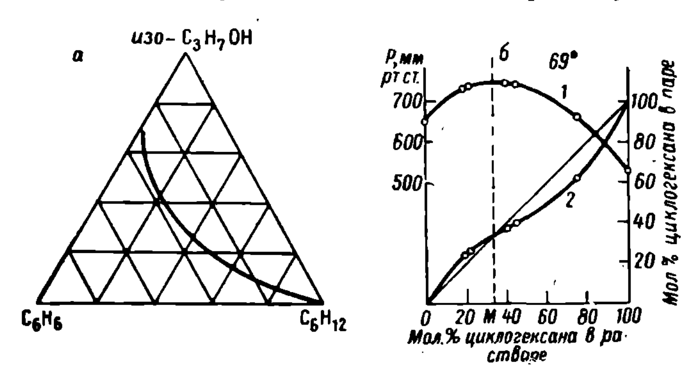


Рис. 11.2

На рис. 11.2 (*а* и *б*) иллюстрируется выполнение первого закона Коновалова при изменении состава относительно бензола и изопропилового спирта. Ход кривой термодинамического упрощения показан на рис. 11.2, *а*. На рис. 11.2, *б* по оси абсцисс отложен молярный процент циклогексана в растворе при движении по кривой термодинамического упрощения из вершины концентрационного треугольника к стороне, по осям ординат — молярный процент циклогексана в паре и значение общего давления. Кривая *1* изображает зависимость общего давления пара от состава раствора, кривая *2* — зависимость содержания циклогексана в паре от его концентрации в растворе. Из начала координат проведена прямая под углом 45° к осям. Точка пересечения этой прямой и кривой *2* соответствует равному значению молярного процента циклогексана в растворе и паре. Как видно из рисунка, при увеличении концентрации циклогексана в растворе $x_ц^{(1)}$ по кривой упрощения до точки состава *М* имеем

$$x_ц^{(2)} > x_ц^{(1)} \quad \text{и} \quad \left(\frac{dP}{dx_ц^{(1)}}\right)_{T,\,a} > 0.$$

После точки *М* справедливо

$$x_ц^{(2)} < x_ц^{(1)} \quad \text{и} \quad \left(\frac{dP}{dx_ц^{(1)}}\right)_{T,\,a} < 0,$$

и, следовательно, первый закон Коновалова выполняется на всем протяжении кривой термодинамического упрощения.

§ 3. Об изменении давления и температуры сосуществования фаз при изменении состава путем добавления одного из компонентов

В литературе по гетерогенным равновесиям принимается положение, что в тройных системах пар всегда богаче тем компонентом, добавление которого приводит к повышению общего давления.

Так, Тамман [62] указывает, что «... у тройных смесей пар всегда богаче тем компонентом, прибавление которого повышает общее давление ...». Такие же по существу положения содержатся в работах [19, 36]. Очевидно, что при этом имеется в виду изменение состава путем добавления того или иного чистого компонента к тройному раствору, т. е. способ изменения состава тройного раствора по секущим концентрационного треугольника, выходящим из соответствующей вершины.

Постановка вопроса о применимости первого закона Коновалова при изменении состава раствора путем добавления чистого компонента представляет практический интерес. Он обсуждался в работе [63]. Однако автор допустил ошибки в постановке вопроса и в преобразовании исходного уравнения.

Рассмотрим изменения состава тройного раствора по одной из секущих, которые выходят из вершины концентрационного треугольника, отвечающей 1-му компоненту.

Уравнением указанных секущих будет

$$\frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}} = \text{const} = C. \qquad (11,70)$$

После дифференцирования получим

$$C dx_1^{(1)} + (1 + C) dx_2^{(1)} = 0. \qquad (11,71)$$

Сравнение уравнений (11,2) и (11,71) с точностью до общего множителя дает

$$\left.\begin{aligned} F_{x_1} &= C, \\ F_{x_2} &= 1 + C. \end{aligned}\right\} \qquad (11,72)$$

Тогда, согласно тождеству (11,10), R_1 для рассматриваемого способа изменения состава принимает вид

$$R_1 = \frac{\varphi_1 (1 + C) - \varphi_2 C}{(1 + C)\left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right)}. \qquad (11,73)$$

Как видно из этого выражения, множитель R_1 в данном случае может иметь как положительные, так и отрицательные значения.

Отсюда следует существенный вывод:

при изменении состава тройного раствора посредством добавления одного из компонентов невыполнение первого закона Коновалова является термодинамически возможным.

Для области неподчинения раствора первому закону Коновалова множитель R_1 должен быть отрицательным. При переходе из области подчинения этому закону ($R_1 > 0$) в область неподчинения ($R_1 < 0$) должна происходить смена знака R_1.

Как видно из равенства (11,73), это возможно, если R_1 изменяет свой знак, проходя через нуль, когда, следовательно,

$$\varphi_1(1+C) - \varphi_2 C = 0, \qquad (11,74)$$

и если знак R_1 меняется скачком от $+\infty$ до $-\infty$, когда, следовательно,

$$x_1^{(2)} = x_1^{(1)}. \qquad (11,75)$$

Выясним, для какого типа тройных растворов и в какой области составов невыполнение рассматриваемого закона при изменении состава по секущим обязательно имеет место.

Первая граница области применимости первого закона для рассматриваемого способа изменения состава описывается уравнением (11,74), которое имеет простой геометрический смысл. Его можно записать следующим образом:

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \frac{C}{1+C},$$

или, согласно выражениям (11,19) и (11,71),

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T} = \left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{\frac{x_2^{(1)}}{x_1^{(1)}} = C}. \qquad (11,76)$$

Отсюда следует, что *первой границей применимости первого закона Коновалова к тройным растворам при изменении состава путем добавления одного из компонентов является геометрическое место точек касания секущих, выходящих из вершин, к изотермо-изобарическим кривым составов.*

Согласно выражениям (11,66), (11,67) и (11,75), на второй границе применимости закона становятся равными нулю производные $\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\,\alpha_{23}}$ и $\left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,\alpha_{23}}$. Таким образом, на этой границе при движении по кривым термодинамического упрощения значения давления и температуры проходят через экстремумы.

Следовательно, *второй границей применимости первого закона Коновалова к тройным растворам является геометрическое место точек касания кривых термодинамического упрощения к изотермо-изобарическим кривым составов.*

На рис. 11.3 (*а*, *б* и *в*) изображены рассмотренные границы применимости первого закона. На рис. 11.3, *а* показана первая граница, на рис. 11.3, *б* — вторая граница, а на рис. 11.3, *в* изображена область неприменимости закона, расположенная между этими границами.

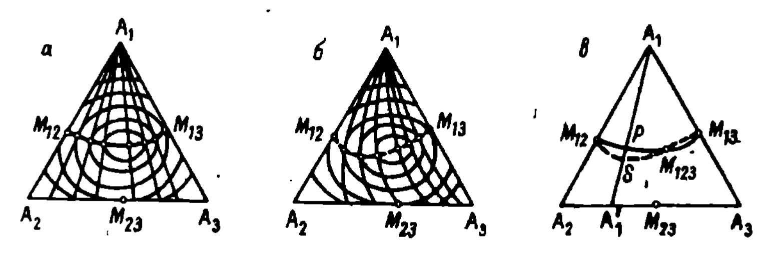


Рис. 11.3

Рассмотрим рис. 11.3 *в* подробнее. Предположим, что состав тройного раствора изменяется по секущей A_1A_1' (к двойному раствору состава A_1' добавляется чистый компонент A_1). Если тройной азеотроп M_{123} имеет максимальное давление, то на участке секущей $A_1'S$ имеем

$$\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\ \frac{x_2}{x_3}=C} > 0 \text{ и } x_1^{(2)} > x_1^{(1)}.$$

В точке S выполняется условие

$$x_1^{(2)} = x_1^{(1)},$$

а в точке P — условие

$$\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\ \frac{x_2}{x_3}=C} = 0.$$

На участке же секущей SP оказывается, что

$$\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\ \frac{x_2}{x_3}=C} > 0, \text{ но } x_1^{(2)} < x_1^{(1)}.$$

Таким образом, на участке секущей SP давление пара возрастает, несмотря на то, что содержание вводимого компонента A_1 в паре меньше, чем в растворе, и, следовательно, первый закон Коновалова не выполняется. На участке PA_1 давление пара вновь изменяется в согласии с условием выполнения закона:

$$\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\ \frac{x_2}{x_3}=C} < 0 \text{ и } x_1^{(2)} < x_1^{(1)}.$$

Обратимся теперь к экспериментально изученной тройной системе бензол—циклогексан—изопропиловый спирт [61].

На рис. 11.4 изображена зависимость общего давления и состава пара от состава раствора при изменении состава раствора по секущей концентрационного треугольника, отвечающей постоянному значению отношения молярных концентраций спирта и циклогексана (7 : 3). Как видно из рисунка, условия

$$\left(\frac{dP}{dx_б^{(1)}}\right)_{T,\ \frac{x_ц}{x_{сп}}=C} = 0 \text{ и } x_б^{(2)} = x_б^{(1)}$$

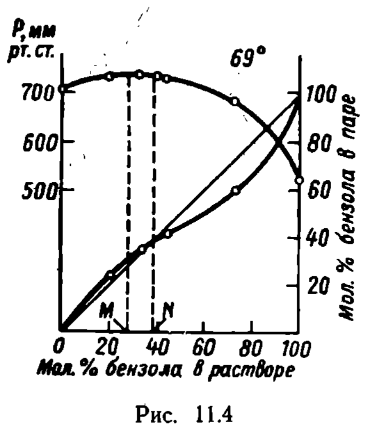


Рис. 11.4

выполняются при разных составах тройного раствора. Первое условие выполняется при содержании бензола в растворе 28 мол. % (точка M), а второе условие — при 38 мол. % бензола (точка N). При движении по секущей (при добавлении к раствору бензола) до точки состава M имеют место неравенства

$$\left(\frac{dP}{dx_б^{(1)}}\right)_{T,\ \frac{x_ц}{x_{сп}}=C} > 0 \text{ и } x_б^{(2)} > x_б^{(1)},$$

после точки состава N

$$\left(\frac{dP}{dx_б^{(1)}}\right)_{T,\ \frac{x_ц}{x_{сп}}=C} < 0 \text{ и } x_б^{(2)} < x_б^{(1)}.$$

Таким образом, на этих участках секущей первый закон Коновалова справедлив. Однако оказывается, что между точками M и N

$$\left(\frac{dP}{dx_б^{(1)}}\right)_{T,\ \frac{x_ц}{x_{сп}}=C} < 0, \text{ но } x_б^{(2)} > x_б^{(1)}.$$

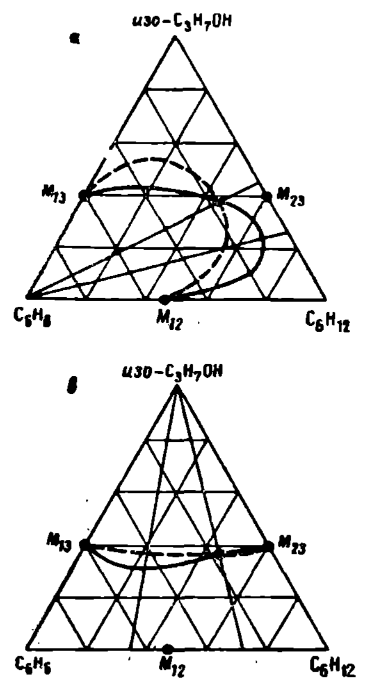
Следовательно, на этом участке секущей неравенства, выражающие первый закон Коновалова, нарушены.

В тройных системах, имеющих три бинарных азеотропа, как границы так и области неподчинения будут существовать для всех трех компонентов. Обе концентрационные границы каждой из областей неподчинения имеют общие начало и конец в точках двойных азеотропов и пересекаются между собой в точке тройного азеотропа. По секущим, проходящим через точку тройного азеотропа, закон Коновалова будет выполняться на всем их протяжении.

В тройных системах, имеющих только один бинарный азеотроп, области неподчинения будут, во всяком случае, у ком-

понентов, образующих двойной азеотроп. В системах, не образующих азеотропов, областей неподчинения может и не быть.

На рис. 11.5 (*а*, *б* и *в*) изображены области неподчинения для всех трех компонентов для системы бензол—циклогексан—изопропиловый спирт. Пунктирной линией изображена первая граница — геометрическое место точек касания секущих к



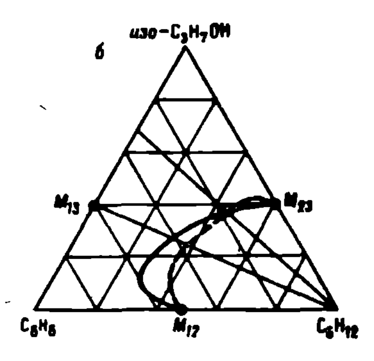


Рис. 11.5

изотермам-изобарам. Сплошной линией — вторая граница, являющаяся геометрическим местом точек касания соответствующих кривых термодинамического упрощения к изотермам-изобарам. «Ширина» областей неподчинения достигает примерно 10 мол. %.

В случае тройной системы бензол—циклогексан—метиловый спирт ширина области неподчинения относительно циклогексана достигает примерно 50 мол. % [64].

На основании изложенного можно сделать вывод:

в тройных системах, образующих азеотропные смеси (и, следовательно, имеющих складки на поверхностях давления и температуры сосуществования раствора и пара), при изменении состава раствора добавлением одного из компонентов существуют области невыполнения первого закона Коновалова.

Области неподчинения не могут быть выявлены точно без экспериментального исследования равновесия раствор—пар в данной системе. Однако их примерное расположение может быть легко определено на основании формы поверхности упругости пара или даже по данным только о составах азеотропных смесей. Такая возможность объясняется тем, что и само

существование, и положение областей неподчинения связаны со складками на поверхности упругости пара. Отметим, что аналогичные выводы справедливы для изобарических условий.

Таким образом, распространенное в литературе мнение о безоговорочной применимости первого закона Коновалова к тройным системам является неправильным.

§ 4. Об изменении давления и температуры сосуществования фаз с изменением состава при условии постоянства $n-2$ молярных долей

Рассмотрим изменение состава при условии постоянства $n-2$ молярных долей:

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(1)} &= \text{const}, \\ &\cdots\cdots \\ x_{i-1}^{(1)} &= \text{const}, \\ x_{i+1}^{(1)} &= \text{const}, \\ &\cdots\cdots \\ x_{n-1}^{(1)} &= \text{const}. \end{aligned}\right\} \qquad (11{,}77)$$

В этом случае могут изменяться только молярные доли i-го и n-го компонентов.

Согласно выражению (8,65), справедливо

$$\left(\frac{dP}{dx_i^{(1)}}\right)_{T,\,x_{k\neq i}} = \frac{\sum\limits_{k=1}^{n-1} \zeta_{ik}^{(1)} \left(x_k^{(2)} - x_k^{(1)}\right)}{V^{(12)}}, \qquad (11{,}78)$$

$$\left(\frac{dT}{dx_i^{(1)}}\right)_{P,\,x_{k\neq i}} = -\frac{\sum\limits_{k=1}^{n-1} \zeta_{ik}^{(1)} \left(x_k^{(2)} - x_k^{(1)}\right)}{\eta^{(12)}}, \qquad (11{,}79)$$

где $i = 1, 2, \ldots, n-1$.

Производные (11,78) и (11,79) описывают влияние изменения состава раствора на давление пара и температуру кипения n-компонентного раствора при условии (11,77). Разумеется, что эти формулы будут справедливы и для n-компонентных двухфазных систем других типов.

Знаки производных (11,78) и (11,79) определяются знаком числителя, т. е. знаком суммы

$$\sum_{k=1}^{n-1} \zeta_{ik}^{(1)} \left(x_k^{(2)} - x_k^{(1)}\right), \qquad (11{,}80)$$

где как $x_k^{(2)}-x_k^{(1)}$, так и $\zeta_{ik}^{(1)}$ при $i\neq k$ могут иметь любой знак. Поэтому знак этой суммы может и не совпадать со знаком разности $x_i^{(2)}-x_i^{(1)}$. Следовательно, между знаками производных (11,78) и (11,79) и знаком разности $x_i^{(2)}-x_i^{(1)}$ не существует непосредственной связи. Таким образом, неравенства (11,15) и (11,16), выражающие первый закон Коновалова, при рассматриваемом способе изменения состава не обладают термодинамической общностью.

Отсюда вытекает следующий вывод:

изменения давления и температуры сосуществования двух многокомпонентных ($n\geqslant 3$) фаз при изменении концентрации одного компонента, когда концентрации остальных компонентов остаются постоянными, вообще говоря, не подчиняются первому закону Коновалова.

Обратимся к тройным растворам.

Тогда, согласно производным (11,78) и (11,79), будем иметь:

$$\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,x_2^{(1)}}=\frac{\zeta_{11}^{(1)}\left(x_1^{(2)}-x_1^{(1)}\right)+\zeta_{12}^{(1)}\left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right)}{V^{(12)}}; \qquad (11,81)$$

$$\left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,x_2^{(1)}}=-\frac{\zeta_{11}^{(1)}\left(x_1^{(2)}-x_1^{(1)}\right)+\zeta_{12}^{(1)}\left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right)}{\eta^{(12)}}; \qquad (11,82)$$

$$\left(\frac{dP}{dx_2^{(1)}}\right)_{T,x_1^{(1)}}=\frac{\zeta_{21}^{(1)}\left(x_1^{(2)}-x_1^{(1)}\right)+\zeta_{22}^{(1)}\left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right)}{V^{(12)}}; \qquad (11,83)$$

$$\left(\frac{dT}{dx_2^{(1)}}\right)_{P,x_1^{(1)}}=-\frac{\zeta_{21}^{(1)}\left(x_1^{(2)}-x_1^{(1)}\right)+\zeta_{22}^{(1)}\left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right)}{\eta^{(12)}}. \qquad (11,84)$$

Введем величины:

$$R_1\equiv\zeta_{11}^{(1)}+\zeta_{12}^{(1)}\cdot\frac{x_2^{(2)}-x_2^{(1)}}{x_1^{(2)}-x_1^{(1)}}, \qquad (11,85)$$

$$R_2\equiv\zeta_{22}^{(1)}+\zeta_{12}^{(1)}\cdot\frac{x_1^{(2)}-x_1^{(1)}}{x_2^{(2)}-x_2^{(1)}}. \qquad (11,86)$$

Тогда производные (11,81)—(11,84) можно записать следующим образом:

$$\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,x_2^{(1)}}=R_1\cdot\frac{x_1^{(2)}-x_1^{(1)}}{V^{(12)}}; \qquad (11,87)$$

$$\left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,x_2^{(1)}}=-R_1\cdot\frac{x_1^{(2)}-x_1^{(1)}}{\eta^{(12)}}; \qquad (11,88)$$

$$\left(\frac{dP}{dx_2^{(1)}}\right)_{T,\,x_1^{(1)}} = R_2 \cdot \frac{x_2^{(2)} - x_2^{(1)}}{V^{(12)}}; \qquad (11,89)$$

$$\left(\frac{dT}{dx_2^{(1)}}\right)_{P,\,x_1^{(1)}} = -R_2 \cdot \frac{x_2^{(2)} - x_2^{(1)}}{\eta^{(12)}}. \qquad (11,90)$$

Рассмотрим изменение состава тройного раствора при закрепленных значениях молярной доли 2-го компонента. На рис. 11.6 такому способу изменения состава отвечают прямые K_1K_1', K_2K_2' и т. д., параллельные стороне концентрационного треугольника A_1A_3. Точка M изображает состав двойного азеотропа. В точках L_1, L_2, L_3... прямые K_1K_1', K_2K_2', K_3K_3'... касаются соответствующих изотермо-изобарических кривых составов.

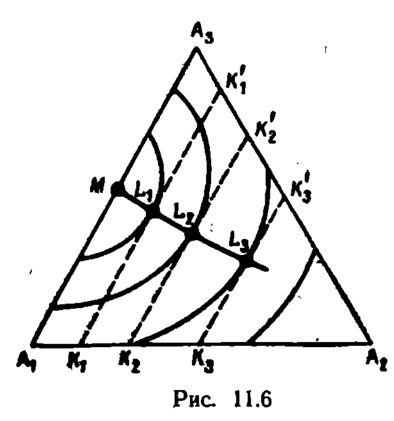


Рис. 11.6

Изменения давления и температуры для избранного способа изменения состава будут описываться уравнениями (11,87) и (11,88).

Для рассматриваемого способа изменения состава возможны также две границы применимости первого закона Коновалова, когда R_1 и R_2 изменяют свой знак или проходя через нулевое значение, или скачком от $+\infty$ до $-\infty$. Для первой границы, согласно выражениям (11,81) и (11,85), имеем

$$\varphi_1 = 0 \text{ и } \left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\,x_2^{(1)}} = 0$$

или (11,91)

$$\varphi_1 = 0 \text{ и } \left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,x_2^{(1)}} = 0.$$

Отсюда видно, что первая граница является геометрическим местом точек касания прямых, параллельных стороне A_1A_3, к изотермо-изобарическим кривым составов. Такой границей является кривая $ML_1L_2L_3$ (рис. 11,6), выходящая из точки состава бинарного азеотропа M.

Согласно (11,66), (11,67) и (11,85), на второй границе выполняется условие

$$x_1^{(2)} = x_1^{(1)} \text{ и } \left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\,a_{23}} = 0 \text{ или } \left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,a_{23}} = 0. \qquad (11,92)$$

Следовательно, вторая граница является геометрическим местом точек касания кривых термодинамического упрощения α_{23} к изотермам-изобарам. Она выходит также из точки состава бинарного азеотропа M.

Из изложенного следует, что области неподчинения первому закону Коновалова для рассматриваемого способа изменения состава всегда существуют, если имеются бинарные и тройной азеотропы.

§ 5. Об изменении давления и температуры сосуществования фаз при изменении состава по кривым открытого испарения

При обсуждении физического смысла множителей в обобщенном дифференциальном уравнении Ван-дер-Ваальса было рассмотрено изменение состава одной многокомпонентной фазы при образовании из нее другой фазы. При этом были выведены дифференциальные уравнения (8,49) и (8,58), описывающие изменения состава одной фазы при непрерывном образовании из нее другой фазы.

Применим уравнения (8,49) к трехкомпонентному раствору, состав которого изменяется в результате открытого испарения. Тогда уравнения можно записать следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} dx_1^{(1)} &= dm^{(2)}\left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right), \\ dx_2^{(1)} &= dm^{(2)}\left(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}\right). \end{aligned}\right\} \qquad (11,93)$$

Здесь $dm^{(2)}$ — бесконечно малое количество пара, образовавшегося при испарении раствора и имеющего состав $x_1^{(2)}$, $x_2^{(2)}$.

Исключив $dm^{(2)}$, получим

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_D = \frac{x_2^{(2)} - x_2^{(1)}}{x_1^{(2)} - x_1^{(1)}}. \qquad (11,94)$$

Уравнение (11,94) является дифференциальным уравнением семейства кривых, по которым изменяется состав раствора при открытом испарении. При этом под открытым испарением раствора подразумевается испарение при непрерывном удалении равновесно образующегося пара. На это указывает индекс D в равенстве (11,94).

Сравнение выражений (11,2) и (11,94) дает

$$\left.\begin{aligned} F_{x_1} &= x_2^{(2)} - x_2^{(1)}, \\ F_{x_2} &= -\left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right). \end{aligned}\right\} \qquad (11,95)$$

Согласно выражениям (11,10) и (11,14), с учетом равенств (11,95) для рассматриваемого способа изменения состава справедливо

$$R_1 = \frac{I}{(x_1^{(2)} - x_1^{(1)})^2}, \qquad (11,96а)$$

$$R_2 = \frac{I}{(x_2^{(2)} - x_2^{(1)})^2}, \qquad (11,96б)$$

где

$$I \equiv \zeta_{11}^{(1)} (x_1^{(2)} - x_1^{(1)})^2 + 2\zeta_{12}^{(1)} (x_1^{(2)} - x_1^{(1)}) (x_2^{(2)} - x_2^{(1)}) + \\ + \zeta_{22}^{(1)} (x_2^{(2)} - x_2^{(1)})^2 \qquad (11,96в)$$

является квадратичной формой относительно разностей молярных долей. Ее определитель Δ_2, согласно условиям устойчивости (3,44), положителен. Тогда из теоремы Сильвестра следует, что квадратичная форма I является положительной. Поэтому множители R_1 и R_2, как видно из равенств (11,96а) и (11,96б), также имеют положительные значения, и, следовательно, условия применимости первого закона Коновалова (11,17) выполняются.

Таким образом, *при процессах открытого испарения первый закон Коновалова выполняется с термодинамической необходимостью относительно всех компонентов.*

Следует отметить, что рассмотренный вывод является совершенно общим и поэтому может быть распространен на двухфазные системы любого типа.

§ 6. Об изменении давления и температуры сосуществования фаз при изменении состава в направлении хода складок на P- и T-поверхностях

Как известно, образование складок на поверхностях давления и температуры сосуществования раствора и пара связано с явлением азеотропии.

Рассмотрим тройную систему (рис. 11.6), 1-й и 3-й компоненты которой образуют азеотроп с максимумом давления (точка M).

На поверхности давления пара тройного раствора азеотроп M порождает складку. Если пересекать P-поверхность плоскостями, параллельными грани призмы A_1A_3, то в сечениях получим кривые, имеющие максимумы. Кривую на P-поверхности, являющуюся геометрическим местом точек указанных максимумов, будем называть *кривой неполных экстремумов.*

Очевидно, что проекцией кривой неполных экстремумов на концентрационный треугольник будет кривая $ML_1L_2L_3\ldots$ Последняя в свою очередь является геометрическим местом точек касания прямых K_1K_1', K_2K_2', $K_3K_3'\ldots$, параллельных стороне A_1A_3, к изотермо-изобарическим кривым составов. Назовем эту кривую *кривой составов, отвечающих неполным экстремумам.*

Выясним, какая существует связь при движении по кривой составов, отвечающих неполным экстремумам, между изменениями равновесного давления и соотношением концентраций вводимого компонента (в данном случае компонента A_2) в растворе и паре.

Из обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса (8,65) следует, что дифференциальное уравнение семейства изотермо-изобарических кривых составов раствора имеет вид

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T} = -\frac{\zeta_{11}^{(1)}\left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right) + \zeta_{12}^{(1)}\left(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}\right)}{\zeta_{21}^{(1)}\left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right) + \zeta_{22}^{(1)}\left(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}\right)}. \quad (11{,}97а)$$

На кривой $ML_1L_2L_3\ldots$ молярная доля 2-го компонента $x_2^{(1)}$ для каждой из изотерм-изобар имеет максимальное значение, и, следовательно, в каждой точке кривой выполняется условие

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T} = 0. \quad (11{,}97б)$$

Согласно выражению (11,97а), это условие эквивалентно равенству

$$\varphi_1 = \zeta_{11}^{(1)}\left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right) + \zeta_{12}\left(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}\right) = 0. \quad (11{,}98)$$

Поэтому множитель R_2 в выражениях для производных (11,12) и (11,13), согласно формуле (11,14), принимает вид

$$R_2 = \frac{\zeta_{11}^{(1)}\zeta_{22}^{(1)} - \left(\zeta_{12}^{(1)}\right)^2}{\zeta_{11}^{(1)}} > 0. \quad (11{,}99)$$

Таким образом, при изменении состава по кривым неполных экстремумов выполняется условие применимости первого закона Коновалова.

Отсюда вывод: *при изменении состава тройного раствора по кривым составов, отвечающих неполным экстремумам, первый закон Коновалова выполняется с термодинамической необходимостью.*

Уравнение (11,98) является уравнением кривой составов неполных экстремумов. Его можно записать следующим образом:

$$-\frac{\zeta_{11}^{(1)}}{\zeta_{12}^{(1)}} = \frac{x_2^{(2)} - x_2^{(1)}}{x_1^{(2)} - x_1^{(1)}}. \quad (11{,}100)$$

Если учесть уравнения (11,40) и (11,94), то равенство (11,100) равносильно условию

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\,a_{13}} = \left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_D. \quad (11{,}101)$$

Производные, стоящие в этом равенстве, характеризуют наклоны касательных к α_{13}-кривым и к кривым открытого испарения.

Поэтому из выражения (11,101) следует, что *кривая составов, отвечающих неполным экстремумам, является геометрическим местом точек совместного касания кривых термодинамического упрощения и кривых открытого испарения.*

Совершенно очевидно, что сделанные выводы можно распространить на T-поверхности для изобарических условий. Поскольку они имеют общетермодинамический характер, то они справедливы и для тройных систем других типов.

Кривые неполных экстремумов расположены на складках P- и T-поверхности, но не совпадают с лощинной или хребтовой кривыми. Однако они проходят вдоль последних в непосредственной близости и поэтому в известной степени характеризуют ход складки.

Это обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что *первый закон Коновалова справедлив при изменении состава раствора по направлению хода складок поверхности давления или температуры кипения. Иначе говоря, ход складок на поверхностях давления и температуры кипения подчинен первому закону Коновалова.*

С целью иллюстрации обратимся к трехкомпонентному раствору $HCl-H_2SO_4-H_2O$.

В литературе [65, 66] имеются экспериментальные данные, говорящие о том, что на диаграмме давления пара указанного раствора при 25° С имеется минимальная изобара (12,9 *мм рт. ст.*). Последняя выходит из точки бинарного азеотропа $HCl-H_2O$. Согласно указанным работам, на диаграмме температур кипения раствора $HCl-H_2SO_4-H_2O$ при 760 *мм рт. ст.* имеется изотерма максимальной температуры кипения (109,7° С), выходящая также из точки бинарного азеотропа. Как было показано в работе [67], эти экспериментальные данные находятся в противоречии с требованиями термодинамической теории и поэтому являются неправильными.

Назовем 1-м компонентом HCl, 2-м —H_2SO_4 и 3-м —H_2O. Рассмотрим изменение давления пара при изменении состава по кривой составов, отвечающих неполным экстремумам, выходящей из точки бинарного азеотропа $HCl-H_2O$. Уравнение указанной кривой имеет вид

$$\varphi_1 \equiv \zeta_{11}^{(1)}\left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right) - \zeta_{12}^{(1)} x_2^{(1)} = 0, \qquad (11,102)$$

так как H_2SO_4 не содержится в паре.

Изменение давления пара при изменении состава раствора по рассматриваемой кривой описывается уравнением

$$\left(\frac{dP}{dx_2^{(1)}}\right)_{T,\ \varphi_1=0} = -\frac{\Delta_2^{(1)}}{\zeta_{11}^{(1)}} \cdot \frac{x_2^{(1)}}{V^{(12)}} < 0. \qquad (11,103)$$

Поскольку 2-й компонент (H_2SO_4) нелетуч, при движении из точки бинарного азеотропа $HCl-H_2O$ по кривой неполных экстремумов давление пара, согласно производной (11,103), должно уменьшаться.

Отсюда следует, что при движении по лощине на P-поверхности из точки минимума давления двойного раствора $HCl-H_2O$ давление пара должно уменьшаться. Поэтому существование минимальной изобары на поверхности давления невозможно.

Аналогичное заключение можно вывести и для поверхности температуры кипения тройного раствора $HCl-H_2SO_4-H_2O$. При движении по кривой неполных экстремумов изменение температуры описывается уравнением

$$\left(\frac{dT}{dx_2^{(1)}}\right)_{P,\ \varphi_1=0} = \frac{\Delta_2^{(1)}}{\zeta_{11}^{(1)}} \cdot \frac{x_2^{(1)}}{\eta^{(12)}} > 0. \qquad (11,104)$$

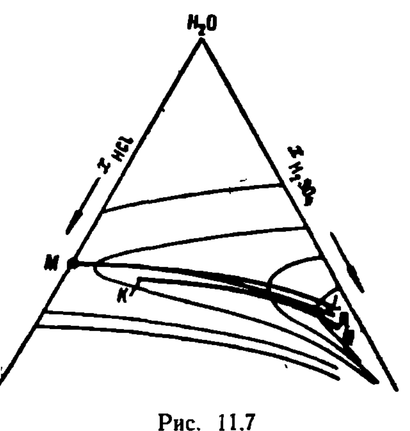


Рис. 11.7

Таким образом, при движении по хребту на T-поверхности из точки максимума температуры бинарного азеотропа температура кипения тройного раствора возрастает. Введение серной кислоты в двойной азеотроп $HCl-H_2O$ понижает давление пара и повышает температуру кипения.

В согласии с требованиями теории находится диаграмма (рис. 11.7), построенная по данным работы [67]. Кривая составов неполных экстремумов ML описывается уравнением (11,102). На второй кривой неполных экстремумов KN выполняются условия

$$\left(\frac{dP}{dx_2^{(1)}}\right)_{T,\ x_1^{(1)}} = 0 \text{ и } \varphi_2 \equiv \zeta_{12}^{(1)}\left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right) - \zeta_{22}^{(1)} x_2^{(1)} \qquad (11,104а)$$

и справедливо

$$\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\ \varphi_2=0} = \frac{\Delta_2^{(1)}}{\zeta_{22}^{(1)}} \cdot \frac{x_1^{(2)} - x_1^{(1)}}{V^{(12)}}. \qquad (11,104б)$$

Как показывают экспериментальные данные, в области лощины пар богаче хлористым водородом, чем раствор, и, следовательно, $x_1^{(2)} > x_1^{(1)}$. Поэтому, согласно производной (11,104б), при движении по кривой KN от K к N давление пара должно уменьшаться. Между кривыми составов неполных экстремумов расположена лощинная кривая MK, при движении по которой из точки азеотропа M давление также падает.

На основании изложенного можно сформулировать общее правило:

при движении из точки двойного азеотропа по складкам на P- и T-поверхностях давление пара возрастает, а температура кипения раствора понижается, если концентрация вводимого в азеотроп компонента в паре больше, чем в растворе; если же концентрация вводимого в двойной азеотроп компонента в паре меньше, чем в растворе, то давление пара при этом будет уменьшаться, а температура кипения — возрастать; введение в азеотроп нелетучего компонента приводит всегда к понижению давления пара и к повышению температуры кипения.

§ 7. Уравнения границ применимости первого закона Коновалова

Вопрос о границах применимости первого закона Коновалова обсуждался особо для каждого конкретного способа изменения состава. Теперь рассмотрим этот вопрос в общем виде.

Условие применимости первого закона Коновалова к трехкомпонентным растворам дается неравенствами (11,17).

На границах применимости множители R_1 и R_2, выражаемые по формулам (11,10) и (11,14), должны изменять свой знак. При переходе из области подчинения в область неподчинения множители R_1 и R_2 могут изменять свой знак с плюса на минус, проходя через нуль, или скачком от $+\infty$ до $-\infty$. Таким образом, на границах применимости первого закона Коновалова должны выполняться условия

$$\left.\begin{aligned} R_1 &= 0, \\ R_1 &= \pm\infty; \end{aligned}\right\} \qquad (11,105)$$

$$\left.\begin{aligned} R_2 &= 0, \\ R_2 &= \pm\infty. \end{aligned}\right\} \qquad (11,106)$$

Как видно из формул (11,10) и (11,14), первые уравнения в системах (11,105) и (11,106) эквивалентны уравнениям (11,18) и (11,20).

Назовем границу применимости первого закона Коновалова, на которой множители R_1 и R_2 становятся равными нулю, первой границей.

Согласно формуле (11,20), *первая концентрационная граница применимости закона Коновалова является геометрическим местом точек касания кривых, изображающих избранный способ изменения состава раствора, к изотермо-изобарическим кривым составов.*

На этой границе давление пара и температура кипения тройного раствора проходят через экстремум. Последнее сле-

дует из того, что при $R_1=0$ и $R_2=0$ производные (11,8), (11,9), (11,12) и (11,13) становятся равными нулю.

Поскольку для каждого способа изменения состава имеется свое семейство кривых составов и свое уравнение (11,1), первая граница применимости закона Коновалова является переменной в том смысле, что ее положение зависит от избранного способа изменения состава. Так, первые границы подчинения при изменении состава путем добавления какого-то компонента и при постоянстве концентрации одного из компонентов не совпадают. Это находит свое выражение в том, что производная $\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{F=0}$, стоящая в формуле (11,20), зависит от вида функции F в уравнении (11,1).

Рассмотрим теперь геометрический смысл вторых границ подчинения, на которых множители R_1 и R_2 изменяют свои знаки скачком. Для этого предположим, что α_{13}- и α_{23}-кривые термодинамического упрощения касаются изотермо-изобарических кривых составов. Тогда должны выполняться условия

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{\alpha_{13}}=\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\ T}, \tag{11,107}$$

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{\alpha_{23}}=\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\ T}. \tag{11,108}$$

Согласно выражениям (11,19) и (11,48), условие (11,107) можно записать следующим образом:

$$\frac{\zeta_{11}^{(1)}}{\zeta_{12}^{(1)}}=\frac{\varphi_1}{\varphi_2}. \tag{11,109}$$

С помощью формул (11,5) и (11,6) это условие можно привести к виду

$$\left[\zeta_{11}^{(1)}\zeta_{22}^{(1)}-\left(\zeta_{12}^{(1)}\right)^2\right]\left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right)=0,$$

и, следовательно, в точках касания α_{13}-кривых к изотермам-изобарам имеет место равенство

$$x_2^{(2)}=x_2^{(1)}. \tag{11,110}$$

Согласно формуле (11,14), при этом множитель R_2 будет изменять свой знак скачком, проходя через бесконечно большие значения.

Таким образом, условие (11,107) эквивалентно второму условию в системе (11,106).

Равенство (11,108), согласно выражениям (11,19) и (11,49), можно записать так:

$$\frac{\zeta_{12}^{(1)}}{\zeta_{11}^{(1)}}=\frac{\varphi_1}{\varphi_2} \tag{11,111}$$

или

$$\left[\zeta_{11}^{(1)}\zeta_{22}^{(1)}-\left(\zeta_{12}\right)^2\right]\left(x_1^{(2)}-x_1^{(1)}\right)=0. \qquad (11,112)$$

Отсюда следует

$$x_1^{(2)}=x_1^{(1)}. \qquad (11,113)$$

Согласно формуле (11,10), при этом множитель R_1 будет изменять свой знак скачком, проходя через бесконечно большие значения. Следовательно, условие (11,108) эквивалентно второму условию в системе (11,105).

Следовательно, *второй концентрационной границей применимости первого закона Коновалова является геометрическое место точек касания кривых термодинамического упрощения к изотермам-изобарам.*

Вторая концентрационная граница не зависит от избранного способа изменения состава. Она является единственной для каждой системы. Ее расположение определяется природой компонентов системы.

СВОЙСТВА ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ, ИМЕЮЩИХ ЭКСТРЕМУМЫ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

§ 1. Свойства составов систем, имеющих экстремумы давления и температуры. Закон Гиббса—Коновалова

Как показывает опыт, многокомпонентные двухфазные системы могут иметь экстремум давления сосуществования фаз при изотермических условиях и экстремум температуры при изобарических условиях.

Выясним, какими свойствами обладает состав системы, если давление и температура имеют экстремумы.

Условия экстремумов давления и температуры n-компонентной двухфазной системы можно записать следующим образом:

$$(dP)_T = \sum_{k=1}^{n-1} \left(\frac{dP}{dx_k}\right)_{T,\, x_{l \neq k}} dx_k = 0, \tag{12,1}$$

$$(dT)_P = \sum_{k=1}^{n-1} \left(\frac{dT}{dx_k}\right)_{P,\, x_{l \neq k}} dx_k = 0. \tag{12,2}$$

Согласно выражению (8,33), справедливо

$$\left(\frac{dP}{dx_k}\right)_{T,\, x_{l \neq k}} = \frac{\sum\limits_{l=1}^{n-1} \left(x_l^{(2)} - x_l^{(1)}\right) \zeta_{lk}}{V^{(2)} - V^{(1)} - \sum\limits_{l=1}^{n-1} \left(x_l^{(2)} - x_l^{(1)}\right) \left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_{P,\, T,\, x_{k \neq i}}} \tag{12,3}$$

и

$$\left(\frac{dT}{dx_k}\right)_{P,\, x_{l \neq k}} = -\frac{\sum\limits_{l=1}^{n-1} \left(x_l^{(2)} - x_l^{(1)}\right) \zeta_{ik}}{\eta^{(2)} - \eta^{(1)} - \sum\limits_{l=1}^{n-1} \left(x_i^{(2)} - x_i^{(1)}\right) \left(\frac{\partial \eta}{\partial x_i}\right)_{P,\, T,\, x_{k \neq l}}}, \tag{12,4}$$

где $k = 1, 2, \ldots, n-1$.

Уравнения (12,3) и (12,4) можно записать как в переменных состава первой фазы, так и в переменных состава второй

фазы. В первом случае к величинам x_k, ζ_{ik}, $\frac{\partial V}{\partial x_i}$ и $\frac{\partial \eta}{\partial x_i}$ надо приписать верхний индекс „1", а во втором случае — верхний индекс „2".

Из условий экстремумов давления и температуры (12,1) и (12,2) следует, что производные (12,3) и (12,4) становятся равными нулю, когда давление при постоянстве температуры, а температура при постоянстве давления принимают экстремальные значения.

Согласно физическому смыслу, множители $V^{(12)}$ и $V^{(21)}$, $\eta^{(12)}$ и $\eta^{(21)}$, являющиеся знаменателями в рассматриваемых производных, не могут принимать бесконечно большие значения.

Поэтому если давление и температура сосуществования двух многокомпонентных фаз имеют экстремумы, то должны выполняться условия

$$\sum_{i=1}^{n-1} (x_i^{(2)} - x_i^{(1)}) \zeta_{ik} = 0, \quad (12,5)$$

где $k = 1, 2, \ldots, n-1$.

Условия экстремумов давления и температуры (12,5) являются системой $n-1$ линейных однородных уравнений. Определитель этой системы Δ_{n-1}, согласно условиям устойчивости, не равен нулю (положителен). Поэтому система (12,5) имеет нулевое решение, т. е.

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(1)} &= x_1^{(2)}, \\ x_2^{(1)} &= x_2^{(2)}, \\ &\ldots\ldots \\ x_{n-1}^{(1)} &= x_{n-1}^{(2)}. \end{aligned}\right\} \quad (12,6)$$

Следовательно, можно сформулировать следующее положение, имеющее общетермодинамический характер:

если многокомпонентная двухфазная система имеет экстремумы давления (при постоянстве температуры) и температуры (при постоянстве давления), то составы сосуществующих фаз одинаковы (закон Гиббса—Коновалова).

Это положение было выведено Гиббсом [1] с помощью фундаментального уравнения (1,10).

Для двухфазной n-компонентной системы имеем два фундаментальных уравнения:

$$\left.\begin{aligned} \eta^{(1)} dT^{(1)} - V^{(1)} dP^{(1)} + x_1^{(1)} d\mu_1^{(1)} + \ldots + x_n^{(1)} d\mu_n^{(1)} &= 0, \\ \eta^{(2)} dT^{(2)} - V^{(2)} dP^{(2)} + x_1^{(2)} d\mu_1^{(2)} + \ldots + x_n^{(2)} d\mu_n^{(2)} &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (12,7)$$

Учитывая условия равновесия между фазами, можно записать

$$(\eta^{(2)} - \eta^{(1)}) dT - (V^{(2)} - V^{(1)}) dP + (x_1^{(2)} - x_1^{(1)}) d\mu_1 + \\ + \ldots + (x_n^{(2)} - x_n^{(1)}) d\mu_n = 0. \quad (12,8)$$

Отсюда следует, что если составы сосуществующих фаз одинаковы, то давление и температура имеют экстремальные значения. Как видно из этого вывода, сформулированный выше закон был выведен Гиббсом в общем виде. Между тем в литературе (см., например, [68]) нередко утверждается, что Гиббс вывел свой закон лишь для бинарных систем. Позднее Коноваловым [66], независимо от Гиббса, обсуждаемый закон был выведен для бинарных систем.

Следует отметить, что обратная теорема об экстремуме давления и температуры, когда составы сосуществующих фаз одинаковы, теоретически может иметь исключение. Действительно, предположим, что составы сосуществующих фаз одинаковы. Тогда из обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса следует

$$(V^{(2)}-V^{(1)})\,dP=(\eta^{(2)}-\eta^{(1)})\,dT. \tag{12,9}$$

Отсюда видно, что при постоянстве температуры и $V^{(1)}=V^{(2)}$, т. е. когда фазы имеют одинаковые плотности, вовсе необязательно, чтобы давление имело экстремум. Аналогичное положение существует и для температуры при изобарических условиях и $\eta^{(1)}=\eta^{(2)}$. Однако совместное осуществление указанных условий если и возможно, то во всяком случае маловероятно.

Как было показано, к системам с фазами одинакового состава применимо уравнение Клаузиуса—Клайперона. Это обстоятельство указывает на то, что такие системы в термодинамическом отношении ведут себя подобно однокомпонентным системам.

Если система состоит из раствора и пара, то для состояний, далеких от критического, молярный объем пара $V^{(2)}$ много больше молярного объема раствора $V^{(1)}$, и поэтому

$$\left.\begin{aligned} V^{(12)} &> 0,\\ V^{(21)} &< 0. \end{aligned}\right\} \tag{12,10}$$

Аналогичное положение имеет место для тепловых и энтропийных эффектов

$$\left.\begin{aligned} Q^{(12)} &> 0, \quad \eta^{(12)} > 0,\\ Q^{(21)} &< 0, \quad \eta^{(21)} < 0. \end{aligned}\right\} \tag{12,11}$$

Тогда, согласно неравенствам (12,10) и (12,11), производные (12,3) и (12,4) имеют противоположные знаки. Поэтому минимуму (максимуму) давления пара многокомпонентной двухфазной системы отвечает максимум (минимум) температуры кипения.

Давление и температуру сосуществования фаз можно рассматривать или как функции состава первой фазы, или как функции состава второй фазы. Поэтому P при $T=\text{const}$ и T

при $P = \text{const}$ как функции состава могут быть изображены двумя поверхностями. Так как, независимо от выбора переменных состава, числители в формулах для производных (12,3) и (12,4) равны нулю, когда давление и температура имеют экстремальные значения, то указанные поверхности должны соприкасаться в точках экстремумов. Отметим, что экстремумы давления и температуры могут быть только в тех случаях, когда каждая фаза содержит все компоненты.

§ 2. О свойствах производных для систем, имеющих экстремумы давления и температуры

Первоначально рассмотрим вопрос в общем виде.

Пусть величина f является функцией давления, температуры и состава одной из двух сосуществующих фаз. Тогда полный дифференциал функции f можно представить следующим образом:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,\, x_l} dT + \left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)_{T,\, x_l} dP + Df, \qquad (12,12)$$

где D — дифференциал по составу.

Если двухфазная система имеет экстремум давления при постоянстве температуры и экстремум температуры при постоянстве давления, то, согласно выражению (12,12), справедливо

$$(df)_P^э = (df)_T^э = (Df)^э. \qquad (12,13)$$

Рассмотрим теперь следующие производные:

$$\left(\frac{df}{dx_l}\right)_{T,\, x_{k \neq l}} = \left(\frac{\partial f}{\partial x_l}\right)_{P,\, T,\, x_{k \neq l}} + \left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)_{T,\, x_k} \left(\frac{dP}{dx_l}\right)_{T,\, x_{k \neq l}}, \qquad (12,14)$$

$$\left(\frac{df}{dx_l}\right)_{P,\, x_{k \neq l}} = \left(\frac{\partial f}{\partial x_l}\right)_{P,\, T,\, x_{k \neq l}} + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,\, x_k} \left(\frac{dT}{dx_l}\right)_{P,\, x_{k \neq l}}. \qquad (12,15)$$

В левых частях этих равенств стоят производные, которые берутся при условиях, совместимых с условиями сосуществования двух n-компонентных фаз. В правых же частях стоит производная от f по x_l при условии закрепления n параметров (P, T, x_1, ..., x_{l-1}, x_{l+1}, ..., x_{n-1}), что, согласно правилу фаз, противоречит условиям сосуществования фаз.

В дальнейшем производные, которые берутся при условиях, совместимых с условиями равновесия фаз, будут называться *полными производными*, а производные, взятые при условиях, исчерпывающих все степени свободы гетерогенной системы, — *частными производными*.

Если давление и температура имеют экстремумы, то производные (12,3) и (12,4) равны нулю и, следовательно, вторые слагаемые в правых частях равенств (12,14) и (12,15) также равны нулю. Поэтому справедливо

$$\left(\frac{df}{dx_l}\right)_{T,\, x_{k \neq l}}^э = \left(\frac{df}{dx_l}\right)_{P,\, x_{k \neq l}}^э = \left(\frac{\partial f}{\partial x_l}\right)_{P,\, T,\, x_{k \neq l}}^э. \qquad (12,16)$$

Согласно выражению (12,16), *полные и частные производные функции состояния $f(P, T, x_1, x_2, \ldots, x_{n-1})$ имеют одинаковые значения, если давление и температура системы имеют экстремумы.*

Значения частных производных, в отличие от значений полных производных, вообще говоря, не могут быть найдены по данным о равновесии двухфазной системы. Но для двухфазных систем, имеющих экстремумы давления и температуры, это можно сделать, поскольку в этом случае выполняются равенства (12,16).

Если $f = x_1^{(2)}$ или $f = x_2^{(2)}$, то, согласно равенствам (12,16), справедливо

$$\left.\begin{aligned}
a_{11} &\equiv \left(\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}}\right)^{\text{э}}_{P,\, x_2^{(1)}} = \left(\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}}\right)^{\text{э}}_{T,\, x_2^{(1)}} = \left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)^{\text{э}}_{P,\, T,\, x_2^{(1)}}, \\
a_{12} &\equiv \left(\frac{dx_1^{(2)}}{dx_2^{(1)}}\right)^{\text{э}}_{P,\, x_1^{(1)}} = \left(\frac{dx_1^{(2)}}{dx_2^{(1)}}\right)^{\text{э}}_{T,\, x_1^{(1)}} = \left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_2^{(1)}}\right)^{\text{э}}_{P,\, T,\, x_1^{(1)}}, \\
a_{21} &\equiv \left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(1)}}\right)^{\text{э}}_{P,\, x_2^{(1)}} = \left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(1)}}\right)^{\text{э}}_{T,\, x_2^{(1)}} = \left(\frac{\partial x_2^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)^{\text{э}}_{P,\, T,\, x_2^{(1)}}, \\
a_{22} &\equiv \left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_2^{(1)}}\right)^{\text{э}}_{P,\, x_1^{(1)}} = \left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_2^{(1)}}\right)^{\text{э}}_{T,\, x_1^{(1)}} = \left(\frac{\partial x_2^{(2)}}{\partial x_2^{(1)}}\right)^{\text{э}}_{P,\, T,\, x_1^{(1)}}.
\end{aligned}\right\} \quad (12,17)$$

§ 3. Критерии экстремумов давления и температуры

Выведем критерии экстремумов давления и температуры сосуществования двух тройных фаз.

Если давление имеет минимум, а температура максимум, то должны выполняться условия

$$(dP)_T = 0 \text{ и } (d^2P)_T > 0, \quad (12,18)$$

$$(dT)_P = 0 \text{ и } (d^2T)_P < 0. \quad (12,19)$$

Для случая, когда давление имеет максимум, а температура минимум, справедливо

$$(dP)_T = 0 \text{ и } (d^2P)_T < 0, \quad (12,20)$$

$$(dT)_P = 0 \text{ и } (d^2T)_P > 0. \quad (12,21)$$

Введем обозначения:

$$\left.\begin{aligned}
P_{11} &\equiv \left(\frac{d^2P}{dx_1^2}\right)_T, \\
P_{12} = P_{21} &\equiv \left(\frac{d^2P}{dx_1\, dx_2}\right)_T, \\
P_{22} &\equiv \left(\frac{d^2P}{dx_2^2}\right)_T,
\end{aligned}\right\} \quad (12,22)$$

$$\left.\begin{aligned} T_{11} &\equiv \left(\frac{d^2T}{dx_1^2}\right)_P, \\ T_{12} = T_{21} &\equiv \left(\frac{d^2T}{dx_1\,dx_2}\right)_P, \\ T_{22} &\equiv \left(\frac{d^2T}{dx_2^2}\right)_P. \end{aligned}\right\} \quad (12,23)$$

Тогда условия экстремумов давления и температуры для тройной системы можно записать в развернутом виде следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} P_{11}^0 (dx_1)^2 + 2P_{12}^0\, dx_1\, dx_2 + P_{22}^0 (dx_2)^2 \gtrless 0, \\ T_{11}^0 (dx_1)^2 + 2T_{12}\, dx_1 dx_2 + T_{22}^0 (dx_2)^2 \lesseqgtr 0, \end{aligned}\right\} \quad (12,24)$$

где P_{11}^0, P_{12}^0, P_{22}^0 и T_{11}^0, T_{12}^0, T_{22}^0 — значения производных (12,22) и (12,23) в точке экстремума. Верхние знаки неравенств берутся для случая минимума давления и максимума температуры, а нижние — для максимума давления и минимума температуры. Согласно условиям (12,24), должны выполняться неравенства

$$\left.\begin{aligned} \begin{vmatrix} P_{11}^0 & P_{12}^0 \\ P_{21}^0 & P_{22}^0 \end{vmatrix} > 0, \ P_{11}^0 \gtrless 0, \ P_{22}^0 \gtrless 0, \\ \begin{vmatrix} T_{11}^0 & T_{12}^0 \\ T_{21}^0 & T_{22}^0 \end{vmatrix} > 0, \ T_{11}^0 \lesseqgtr 0, \ T_{22}^0 \lesseqgtr 0, \end{aligned}\right\} \quad (12,25)$$

где верхние знаки неравенств относятся к минимуму давления и максимуму температуры, а нижние знаки — к максимуму давления и минимуму температуры.

Найдем значения производных T_{ik} и P_{ik} в точках экстремумов давления и температуры. Для этого обратимся к уравнениям (11,81) и (11,82).

Дифференцируя правую часть равенства (11,81) по $x_1^{(1)}$ при постоянстве $x_2^{(1)}$ и T, получим

$$P_{11} = \frac{1}{V^{(12)}} \left\{ \zeta_{111}^{(1)} (x_1^{(2)} - x_1^{(1)}) + \zeta_{11}^{(1)} \left[\left(\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}} \right)_{T,\, x_2^{(1)}} - 1 \right] + \right.$$
$$\left. + \zeta_{112}^{(1)} (x_2^{(2)} - x_2^{(1)}) + \zeta_{12}^{(1)} \left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(1)}} \right)_{T,\, x_2^{(1)}} \right\} -$$
$$- \frac{1}{V^{(12)}} \left(\frac{dV^{(12)}}{dx_1^{(1)}} \right)_{T,\, x_2^{(1)}} \left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}} \right)_{T,\, x_2^{(1)}}.$$

Отсюда, согласно равенствам (12,3), (12,5) и (12,6), следует

$$P_{11}^0 = \frac{1}{V^{(12)}} \left\{ \zeta_{11}^{(1)} \left[\left(\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}} \right)_{T,\, x_2^{(1)}}^{э} - 1 \right] + \zeta_{12}^{(1)} \left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(1)}} \right)_{T,\, x_2^{(1)}}^{э} \right\}.$$

Аналогичным образом можно получить выражения и для остальных производных.

Если учесть выражения (12,17), то окончательно получим:

$$P_{11}^{0}=\frac{1}{V^{(12)}}\left[\zeta_{11}^{(1)}(a_{11}-1)+\zeta_{12}^{(1)}a_{21}\right], \qquad (12,26)$$

$$P_{12}^{0}=\frac{1}{V^{(12)}}\left[\zeta_{11}^{(1)}a_{12}+\zeta_{12}^{(1)}(a_{22}-1)\right], \qquad (12,27)$$

$$P_{21}^{0}=\frac{1}{V^{(12)}}\left[\zeta_{12}^{(1)}(a_{11}-1)+\zeta_{22}^{(1)}a_{21}\right], \qquad (12,28)$$

$$P_{22}^{0}=\frac{1}{V^{(12)}}\left[\zeta_{12}^{(1)}a_{12}+\zeta_{22}^{(1)}(a_{22}-1)\right]. \qquad (12,29)$$

Для вторых производных температуры по молярным долям первой фазы справедливо:

$$T_{11}^{0}=-\frac{1}{\eta^{(12)}}\left[\zeta_{11}^{(1)}(a_{11}-1)+\zeta_{12}^{(1)}a_{21}\right], \qquad (12,30)$$

$$T_{12}^{0}=-\frac{1}{\eta^{(12)}}\left[\zeta_{11}^{(1)}a_{12}+\zeta_{12}^{(1)}(a_{22}-1)\right], \qquad (12,31)$$

$$T_{21}^{0}=-\frac{1}{\eta^{(12)}}\left[\zeta_{12}^{(1)}(a_{11}-1)+\zeta_{22}^{(1)}a_{21}\right], \qquad (12,32)$$

$$T_{22}^{0}=-\frac{1}{\eta^{(12)}}\left[\zeta_{12}^{(1)}a_{12}+\zeta_{22}^{(1)}(a_{22}-1)\right]. \qquad (12,33)$$

В формулах (12,26)—(12,33) величины $\zeta_{ik}^{(1)}$, $V^{(12)}$ и $\eta^{(12)}$ имеют значения, отвечающие экстремумам давления и температуры.

Согласно формулам (12,26)—(12,29), определитель в условиях (12,25) можно представить следующим образом:

$$\begin{vmatrix} P_{11}^{0} & P_{12}^{0} \\ P_{21}^{0} & P_{22}^{0} \end{vmatrix}=\begin{vmatrix} \zeta_{11}^{(1)} & \zeta_{12}^{(1)} \\ \zeta_{21}^{(1)} & \zeta_{22}^{(1)} \end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix} a_{11}-1 & a_{12} \\ a_{21} & a_{22}-1 \end{vmatrix}\cdot\frac{1}{(V^{(12)})^2}. \qquad (12,34)$$

Как видно из выражений (12,30)—(12,33), для определителя, составленного из вторых производных температуры по молярным долям (T_{11}^{0}, T_{12}^{0}, T_{21}^{0} и T_{22}^{0}), справедливо аналогичное выражение

$$\begin{vmatrix} T_{11}^{0} & T_{12}^{0} \\ T_{21}^{0} & T_{22}^{0} \end{vmatrix}=\begin{vmatrix} \zeta_{11}^{(1)} & \zeta_{12}^{(1)} \\ \zeta_{21}^{(1)} & \zeta_{22}^{(1)} \end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix} a_{11}-1 & a_{12} \\ a_{21} & a_{22}-1 \end{vmatrix}\frac{1}{(\eta^{(12)})^2}. \qquad (12,35)$$

Из выражений (12,34) и (12,35) следует, что знаки определителей $|P_{ik}^{0}|$ и $|T_{ik}^{0}|$ зависят от знака определителя

$$A\equiv\begin{vmatrix} a_{11}-1 & a_{12} \\ a_{21} & a_{22}-1 \end{vmatrix}. \qquad (12,36)$$

Производные $\left(\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\, x_2^{(1)}}$ и $\left(\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\, x_2^{(1)}}$, $\left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_2^{(1)}}\right)_{P,\, x_1^{(1)}}$ и $\left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_2^{(1)}}\right)_{T,\, x_1^{(1)}}$ характеризуют распределение 1-го и 2-го компо-

нентов между сосуществующими фазами. Они описывают изменение содержания того или иного компонента во второй фазе в зависимости от изменения его концентрации в первой фазе при закрепленном значении молярной доли другого компонента. Поэтому знаки величин a_{11} и a_{22}, а следовательно, и знаки разностей $(a_{11}-1)$ и $(a_{22}-1)$ зависят от типа экстремумов давления и температуры.

Если давление имеет минимум, а температура — максимум, то величины a_{11} и a_{22} больше единицы. В случае же максимума давления и минимума температуры эти величины меньше единицы.

Следовательно, для минимума давления и максимума температуры сосуществования двух тройных фаз должны выполняться условия:

$$\begin{vmatrix} a_{11}-1 & a_{12} \\ a_{21} & a_{22}-1 \end{vmatrix} > 0,\ a_{11}-1>0,\ a_{22}-1>0. \qquad (12,37)$$

Для максимума давления и минимума температуры должно быть справедливо

$$\begin{vmatrix} a_{11}-1 & a_{12} \\ a_{21} & a_{22}-1 \end{vmatrix} > 0,\ a_{11}-1<0,\ a_{22}-1<0. \qquad (12,38)$$

В случае седловинных точек вторые дифференциалы $(d^2P)_T$ и $(d^2T)_P$ в зависимости от способа изменения состава могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Поэтому определители (12,34) и (12,35) должны быть отрицательными.

Следовательно, для седловинных точек должно выполняться условие

$$\begin{vmatrix} a_{11}-1 & a_{12} \\ a_{21} & a_{22}-1 \end{vmatrix} < 0. \qquad (12,39)$$

В заключение отметим, что все изложенное в настоящем параграфе справедливо для систем любого типа.

§ 4. О влиянии давления и температуры на состав тройного азеотропа

Для обсуждения вопроса о влиянии давления и температуры на состав двухфазной системы, фазы которой имеют одинаковые составы, обратимся к дополнительным условиям равновесия, входящим в систему уравнений (8,33).

Они имеют вид

$$\frac{L_i-L_3}{T}dT+(\Delta V_3-\Delta V_i)\,dP+D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)^{(1)}-D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)^{(2)}=0, \qquad (12,40)$$

где $i=1, 2$.

Введем в это уравнение условие одинаковости составов сосуществующих фаз:

$$x_1^{(1)} = x_1^{(2)} \equiv x_1,$$
$$x_2^{(1)} = x_2^{(2)} \equiv x_2. \qquad (12,41)$$

Тогда

$$\left.\begin{aligned} D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)^{(1)} - D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)^{(2)} &= (\zeta_{11}^{(1)} - \zeta_{11}^{(2)})\, dx_1 + (\zeta_{12}^{(1)} - \zeta_{12}^{(2)})\, dx_2, \\ D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_2}\right)^{(1)} - D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_2}\right)^{(2)} &= (\zeta_{12}^{(1)} - \zeta_{12}^{(2)})\, dx_1 + (\zeta_{22}^{(1)} - \zeta_{22}^{(2)})\, dx_2, \end{aligned}\right\} \qquad (12,42)$$

или, согласно формуле (10,1),

$$\left.\begin{aligned} D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)^{(1)} - D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)^{(2)} &= RT\, D \ln \frac{f_1^{(1)} f_3^{(2)}}{f_1^{(2)} f_3^{(1)}}, \\ D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_2}\right)^{(1)} - D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_2}\right)^{(2)} &= RT\, D \ln \frac{f_2^{(1)} f_3^{(2)}}{f_2^{(2)} f_3^{(1)}}. \end{aligned}\right\} \qquad (12,43)$$

Согласно равенствам (12,42) и (12,43), уравнение (12,40) можно записать следующим образом:

$$\frac{L_i - L_3}{T}\, dT + (\Delta V_3 - \Delta V_i)\, dP + (\zeta_{1i}^{(1)} - \zeta_{1i}^{(2)})\, dx_1 + (\zeta_{2i}^{(1)} - \zeta_{2i}^{(2)})\, dx_2 = 0, \qquad (12,44)$$

$$\frac{L_i - L_3}{T}\, dT + (\Delta V_3 - \Delta V_i)\, dP + RT\, D \ln \frac{f_i^{(1)} f_3^{(2)}}{f_i^{(2)} f_3^{(1)}} = 0, \qquad (12,45)$$

где $i = 1, 2$.

Уравнения (12,44) и (12,45) справедливы уже только для систем, имеющих экстремумы давления и температуры.

Поскольку при их выводе были использованы условия (12,41), независимо может изменяться только один параметр состояния.

Применим полученные уравнения к тройным азеотропам. При этом предположим, что пар подчиняется законам идеальных газовых смесей. Тогда

$$V_i^{(2)} - V_3^{(2)} = 0,$$
$$f_1^{(2)} = f_2^{(2)} = f_3^{(2)} = 1. \qquad (12,46)$$

Поэтому уравнение (12,45) примет вид

$$\frac{L_i - L_3}{T}\, dT + (V_i^{(1)} - V_3^{(1)})\, dP + RT\, D \ln \frac{f_i^{(1)}}{f_3^{(1)}} = 0. \qquad (12,47)$$

Согласно уравнению (8,74), справедливо:

$$\sum_{i=1}^{3} x_i\, D \ln f_i^{(1)} = 0 \qquad (12,48)$$

или

$$\sum_{i=1}^{2} x_i\, D \ln \frac{f_i^{(1)}}{f_3^{(1)}} + D \ln f_3^{(1)} = 0. \qquad (12,49)$$

Если из равенства (12,47) в равенство (12,49) подставить значения $D \ln \frac{f_i^{(1)}}{f_3^{(1)}}$, то после некоторых преобразований получим

$$D \ln f_i^{(1)} = \frac{Q^{(12)} - L_i}{RT^2} dT + \frac{V^{(1)} - V_i^{(1)}}{RT} dP, \tag{12,50}$$

где $i = 1, 2, 3$. Здесь $Q^{(12)}$ — теплота испарения азеотропа:

$$Q^{(12)} = \sum_{i=1}^{3} x_i L_i = T(\eta^{(2)} - \eta^{(1)}). \tag{12,51}$$

Для азеотропа, согласно формуле (12,9), справедливо

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{аз} = \frac{Q^{(12)}}{TV^{(12)}}. \tag{12,52}$$

Поэтому уравнение (12,50) можно привести к виду:

$$\left[\frac{D \ln f_i}{dT}\right]_{аз} = \frac{Q^{(12)}}{RT^2} \left[\frac{Q^{(12)} - L_i}{Q^{(12)}} + \frac{V^{(1)} - V_i^{(1)}}{V^{(12)}}\right]. \tag{12,53}$$

Так как

$$\left[\frac{D \ln f_i}{dT}\right]_{аз} = \left(\frac{\partial \ln f_i^{(1)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)^{аз}_{P,\,T,\,x_2^{(1)}} \left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{аз} + \left(\frac{\partial \ln f_i^{(1)}}{\partial x_2^{(1)}}\right)^{аз}_{P,\,T,\,x_1^{(1)}} \left(\frac{dx_2}{dT}\right)_{аз} \tag{12,54}$$

и

$$\ln f_i^{(1)} = \frac{\mu_i^{0(2)}(P, T) - \mu_i^{0(1)}(P, T)}{RT} + \ln \frac{x_i^{(2)}}{x_i^{(1)}}, \tag{12,55}$$

то уравнения вида (12,53) можно представить следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} &\left[\left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)^{аз}_{P,\,T,\,x_2^{(1)}} - 1\right] \left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{аз} + \left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_2^{(1)}}\right)^{аз}_{P,\,T,\,x_1^{(1)}} \left(\frac{dx_2}{dT}\right)_{аз} = \\ &\qquad = x_1 \cdot \frac{Q^{(12)} - L_1}{RT^2}, \\ &\left(\frac{\partial x_2^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}}\right)^{аз}_{P,\,T,\,x_1^{(1)}} \left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{аз} + \left[\left(\frac{\partial x_2^{(2)}}{\partial x_2^{(1)}}\right)^{аз}_{P,\,T,\,x_1^{(1)}} - 1\right] \left(\frac{dx_2}{dT}\right)_{аз} = \\ &\qquad = x_2 \frac{Q^{(12)} - L_2}{RT^2}. \end{aligned}\right\} \tag{12,56}$$

Эта система уравнений получена путем пренебрежения объемным слагаемым в уравнении (12,53), так как

$$V^{(12)} \gg V^{(1)} - V_i^{(1)}. \tag{12,57}$$

Производные $\left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{аз}$ и $\left(\frac{dx_2}{dT}\right)_{аз}$ описывают влияние температуры на состав тройного азеотропа при сохранении условия азеотропии (12,41). Значения всех остальных величин, входящих в уравнения системы (12,56), относятся к азеотропному

состоянию. Так, L_1 и L_2 — парциальные молярные теплоты испарения 1-го и 2-го компонентов из азеотропа, $Q^{(12)}$ — молярная теплота испарения азеотропа, x_1 и x_2 — состав азеотропа.

Производные вида $\left(\frac{\partial x_l^{(2)}}{\partial x_k^{(1)}}\right)_{P,\,T,\,x_j^{(1)}}^{\text{аз}}$ удовлетворяют равенствам (12,17). Так как их значения равны значениям соответствующих изобарических или изотермических производных для азеотропной смеси, то они могут быть найдены по данным о равновесии тройной системы раствор—пар.

Согласно выражениям (12,17), систему уравнений (12,56) можно записать следующим образом:

$$\left.\begin{aligned}(a_{11}-1)\left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{\text{аз}}+a_{12}\left(\frac{dx_2}{dT}\right)_{\text{аз}}&=x_1\,\frac{Q^{(12)}-L_1}{RT^2},\\ a_{21}\left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{\text{аз}}+(a_{22}-1)\left(\frac{dx_2}{dT}\right)_{\text{аз}}&=x_2\,\frac{Q^{(12)}-L_2}{RT^2}.\end{aligned}\right\}\qquad(12,58)$$

Решая ее, можно найти выражения для искомых производных.

Определитель системы A, согласно формулам (12,36)—(12,38), положителен. Таким образом, получаем [70]:

$$\left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{\text{аз}}=\frac{1}{ART^2}\left[x_1\left(Q^{(12)}-L_1\right)(a_{22}-1)-x_2\left(Q^{(12)}-L_2\right)a_{12}\right],\qquad(12,59)$$

$$\left(\frac{dx_2}{dT}\right)_{\text{аз}}=\frac{1}{ART^2}\left[x_2\left(Q^{(12)}-L_2\right)(a_{11}-1)-x_1\left(Q^{(12)}-L_1\right)a_{21}\right].\qquad(12,60)$$

Все величины, содержавшиеся в этих уравнениях, доступны экспериментальному определению. Если они известны, то уравнения (12,59) и (12,60) позволяют определить путем расчета и направление, и величину смещения состава тройного азеотропа при изменении температуры.

Выведенные уравнения позволяют сделать важный вывод о том, что *направление смещения состава тройного азеотропа при изменении температуры не определяется однозначно значениями парциальных теплот испарения компонентов*, как это имеет место для двойных систем согласно второму закону Вревского (см. формулы (9,73) и (9,74)). Легко видеть, что знаки производных $\left(\frac{dx_i}{dT}\right)_{\text{аз}}$ не определяются знаками разностей теплот испарения.

Из уравнения (12,59) вытекает уравнение для бинарных азеотропов (9,79).

Для иллюстрации сделанного вывода обратимся к экспериментальным данным [70].

На рис. 12.2 — 12.4 изображены данные о смещении составов тройных азеотропов бензол—циклогексан—изопропиловый спирт, бензол—циклогексан—н-пропиловый спирт, бензол—

циклогексан—изобутиловый спирт и циклогексан—этилацетат—этиловый спирт. Кривые смещения составов тройных азеотропов изображены сплошными линиями. Пунктиром обозначены линии изменения состава пара при повышении температуры для растворов, составы которых постоянны и равны составам соответствующих азеотропов при давлении 760 *мм рт. ст.* Направление этих линий, как будет показано, определяется значениями парциальных теплот испарения.

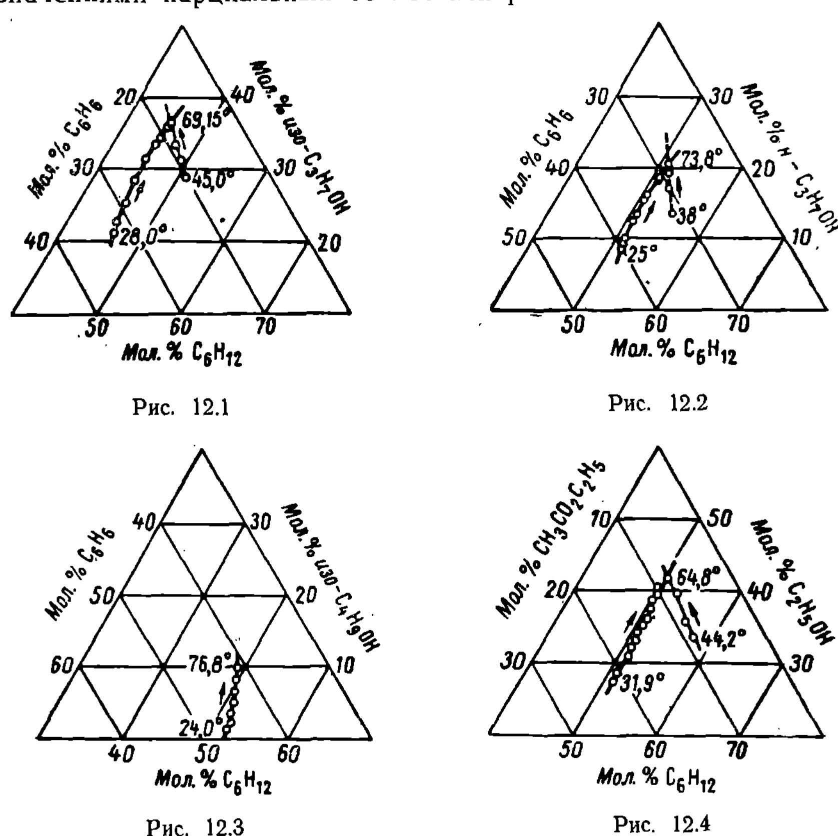


Рис. 12.1

Рис. 12.2

Рис. 12.3

Рис. 12.4

Как видно из рисунков, во всех случаях при повышении температуры в тройной азеотропной смеси увеличивается содержание спиртов, которые действительно имеют в каждой из систем наибольшие парциальные теплоты испарения. Однако эта связь нарушается в отношении других компонентов. Так, в системах бензол — циклогексан — изопропиловый спирт (см. рис. 12.1) и бензол — циклогексан — *н*-пропиловый спирт (см. рис. 12.2) значения теплот испарения бензола и циклогексана для азеотропных смесей весьма близки между собой. Однако для этих систем при повышении температуры содержание

бензола в составе азеотропа резко уменьшается, а содержание циклогексана вначале несколько уменьшается, проходит через минимальное значение и медленно увеличивается. Также в азеотропе циклогексан — этилацетат — этиловый спирт (см. рис. 12.4) при повышении температуры содержание этилацетата резко падает, а циклогексана уменьшается очень незначительно, несмотря на близкие значения величин теплот испарения этилацетата и циклогексана.

Таким образом, эти данные подтверждают ранее полученный вывод о том, что смещение тройного азеотропа не определяется однозначно величинами теплот испарения компонентов. Вполне возможны случаи, когда в тройном азеотропе при повышении температуры содержание компонента, для которого $L_i < Q^{(12)}$, будет не уменьшаться, а наоборот, возрастать. Такое положение и имеет место, хотя оно и нерезко выражено, в отношении циклогексана для систем бензол—циклогексан—изопропиловый спирт и бензол — циклогексан — *н*-пропиловый спирт.

Из сказанного выше следует также, что известное положение Вревского для двойных систем, состоящее в том, что при изменении температуры раствора, кривая упругости пара которого имеет максимум, состав пара раствора и состав азеотропа изменяются в одном и том же направлении, не может быть распространено на тройные системы. Действительно, из рис. 12.1, 12.2 и 12.4 видно, что направление смещения состава азеотропов (сплошные линии) и изменения состава пара (пунктирные линии) значительно различаются.

§ 5. О влиянии температуры и давления на состав пара при закрепленном составе раствора

Рассмотрим влияние изменения температуры и давления на состав пара, когда состав многокомпонентного раствора закреплен. Этот вопрос ранее обсуждался для двойных растворов. Теперь обсудим его в общем виде.

Для решения поставленного вопроса можно использовать дополнительные условия равновесия (12,40).

Если состав раствора закреплен, то

$$D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)^{(1)} = 0 \qquad (12,61)$$

и, следовательно, согласно уравнению (12,40), справедливо

$$\left[\frac{D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)^{(2)}}{dT}\right]_{x_1^{(1)},\ldots,x_{n-1}^{(1)}} = \frac{Q^{(12)}}{T}\left[\frac{L_i - L_n}{Q^{(12)}} + \frac{\Delta V_n - \Delta V_i}{V^{(12)}}\right] \qquad (12,62)$$

или

$$\sum_{k=1}^{n-1} \zeta_{ik}^{(2)}\left(\frac{dx_k^{(2)}}{dT}\right)_{x_1^{(1)},\ldots,x_{n-1}^{(1)}} = \frac{Q^{(12)}}{T}\left[\frac{L_i - L_n}{Q^{(12)}} + \frac{\Delta V_n - \Delta V_i}{V^{(12)}}\right], \qquad (12,63)$$

где $i=1, 2, \ldots, n-1$. При $n=2$ из равенства (12,63) вытекает уравнение (9,82) для двойных систем.

Если пар идеален, то уравнения (12,62) принимают вид

$$\left(\frac{d \ln \frac{x_i^{(2)}}{x_n^{(2)}}}{dT}\right)_{x_1^{(1)}, \ldots, x_{n-1}^{(1)}} = \frac{L_i - L_n}{RT^2}, \qquad (12,64)$$

так как при выполнении предположения об идеальности пара объемным слагаемым можно пренебречь в виду его малости.

Последнее уравнение можно записать в более общей форме, если индекс n заменить на индекс k, который может принимать значения от 1 до n за исключением i.

Поэтому можно сформулировать следующее правило:

при повышении температуры многокомпонентного раствора пар обогащается i-м компонентом по сравнению с k-м компонентом, если парциальная теплота испарения i-го компонента больше парциальной теплоты испарения k-го компонента.

Если после умножеиия на $x_i^{(2)}$ левую и правую части уравнения (12,64) просуммировать по всем n компонентам, то получим уравнение

$$\left(\frac{d \ln x_n^{(2)}}{dT}\right)_{x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \ldots, x_{n-1}^{(1)}} = \frac{L_n - Q^{(12)}}{RT^2}, \qquad (12,65)$$

где

$$Q^{(12)} = \sum_{i=1}^{n} x_i^{(2)} L_i = T\eta^{(12)} \qquad (12,66)$$

— теплота испарения. Последнее равенство легко вывести из формулы (8,53), если $\eta^{(1)}$, $\eta^{(2)}$ и $\left(\frac{\partial \eta}{\partial x_i}\right)^{(1)}_{p, T, x_k}$ выразить через парциальные молярные энтропии.

Если учесть равенство (12,65), то из формулы (12,64) следует

$$\left(\frac{d \ln x_i^{(2)}}{dT}\right)_{x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \ldots, x_{n-1}^{(1)}} = \frac{L_i - Q^{(12)}}{RT^2}, \qquad (12,67)$$

где $i=1, 2, \ldots, n$.

Отсюда следует: *при повышении температуры многокомпонентного раствора постоянного состава пар обогащается теми компонентами, парциальные теплоты испарения которых больше дифференциальной теплоты испарения раствора.*

Выводы, вытекающие из уравнений (12,64) и (12,67), можно рассматривать как формулировки первого закона Вревского для многокомпонентных растворов. Указанные уравнения получены в предположении, что пар идеален. Однако качественные

выводы, сделанные на основании этих уравнений, имеют более широкую область применимости. Они справедливы и для многих растворов с неидеальным паром.

В предшествующем параграфе были рассмотрены производные $\left(\frac{dx_i}{dT}\right)_{\text{аз}}$, которые описывают изменение азеотропного состава при изменении температуры. Производные $\left(\frac{d\ln x_i^{(2)}}{dT}\right)^{\text{аз}}_{x_1^{(1)},\ldots,x_{n-1}^{(1)}}$ описывают изменение состава пара при изменении температуры, когда состав азеотропного раствора закреплен.

Согласно уравнениям (12,59), (12,60) и (12,67), между этими производными существует следующая связь:

$$\left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{\text{аз}}=\frac{1}{A}\left[-(a_{22}-1)\left(\frac{dx_1^{(2)}}{dT}\right)^{\text{аз}}_{x_1^{(1)},\,x_2^{(1)}}+a_{12}\left(\frac{dx_2^{(2)}}{dT}\right)^{\text{аз}}_{x_1^{(1)},\,x_2^{(1)}}\right],\quad(12,68)$$

$$\left(\frac{dx_2}{dT}\right)_{\text{аз}}=\frac{1}{A}\left[a_{21}\left(\frac{dx_1^{(2)}}{dT}\right)^{\text{аз}}_{x_1^{(1)},\,x_2^{(1)}}-(a_{11}-1)\left(\frac{dx_2^{(2)}}{dT}\right)^{\text{аз}}_{x_1^{(1)},\,x_2^{(1)}}\right].\quad(12,69)$$

Как видно из этих уравнений, не существует непосредственной связи между знаками производных

$$\left(\frac{dx_1}{dT}\right)_{\text{аз}}\ \text{и}\ \left(\frac{dx_1^{(2)}}{dT}\right)^{\text{аз}}_{x_1^{(1)},\,x_2^{(1)}},\qquad \left(\frac{dx_2}{dT}\right)_{\text{аз}}\ \text{и}\ \left(\frac{dx_2^{(2)}}{dT}\right)^{\text{аз}}_{x_1^{(1)},\,x_2^{(1)}}.$$

Поэтому третий закон Вревского при переходе к тройным растворам теряет свою силу.

В заключение отметим, что общее решение вопроса о влиянии изменения температуры на состав одной фазы при закрепленном составе другой фазы дает система строгих уравнений (12,63). Она содержит $n-1$ уравнений, устанавливающих связь между $n-1$ производными $\left(\frac{dx_k^{(2)}}{dT}\right)_{x_1^{(1)},\ldots,x_{n-1}^{(1)}}$. Так как, согласно обобщенному дифференциальному уравнению Ван-дер-Ваальса, при закреплении состава первой фазы справедливо

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{x_1^{(1)},\,x_2^{(1)},\ldots,\,x_{n-1}^{(1)}}=\frac{\eta^{(12)}}{V^{(12)}},\quad(12,70)$$

то легко перейти от производных по температуре к производным по давлению.

Так, из выражений (12,67) и (12,70) следует

$$\left(\frac{d\ln x_i^{(2)}}{dP}\right)_{x_1^{(1)},\,x_2^{(1)},\ldots,\,x_{n-1}^{(1)}}=\frac{V^{(12)}}{Q^{(12)}}\cdot\frac{L_i-Q^{(12)}}{RT}.\quad(12,71)$$

Поскольку в случае систем раствор — пар величины $V^{(12)}$ и $Q^{(12)}$ положительные, то, согласно равенствам (12,67) и (12,71), давление и температура влияют на состав пара при закрепленном составе раствора в одном и том же направлении.

О ФОРМЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ И ИЗОТЕРМО-ИЗОБАРИЧЕСКИХ КРИВЫХ СОСТАВОВ ДВУХ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ФАЗ

§ 1. Вывод предельных уравнений

Первоначально рассмотрим вопрос о форме поверхностей давления и температуры сосуществования двух тройных фаз для случая, когда концентрация одного или двух компонентов мала. Для этого преобразуем обобщенное дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса следующим образом.

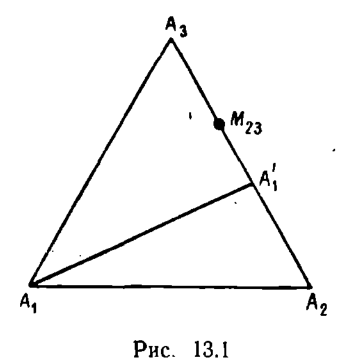


Рис. 13.1

Условимся, что состав первой фазы изменяется по секущим, выходящим из вершины A_1 (рис. 13.1). Пусть точке A_1' отвечает следующий состав первой фазы:

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(1)} &= 0, \\ x_2^{(1)} &= \alpha, \\ x_3^{(1)} &= 1 - \alpha. \end{aligned}\right\} \qquad (13,1)$$

Тогда уравнение секущей A_1A_1' запишется так:

$$\frac{x_2^{(1)}}{1 - x_1^{(1)} - x_2^{(1)}} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \qquad (13,2)$$

и, следовательно,

$$\frac{x_2^{(1)}}{1 - x_1^{(1)}} = \alpha, \qquad (13,3)$$

$$dx_2^{(1)} = -\alpha dx_1^{(1)}. \qquad (13,4)$$

Согласно равенству (13,4), дифференциальное уравнение (11,4) примет вид

$$(\varphi_1 - \alpha\varphi_2)\, dx_1^{(1)} + \frac{Q^{(12)}}{T} dT = V^{(12)} dP. \qquad (13,5)$$

Полученное уравнение выражает связь между изменениями давления, температуры и состава, когда последний изменяется путем добавления первого компонента A_1. Преобразуем его для случая, когда концентрация первого компонента стремится к нулю ($x_1^{(1)} \to 0$).

Если учесть формулы (11,5) и (11,6), то уравнение (13,5) можно записать в развернутом виде следующим образом:

$$\left[\left(\zeta_{11}^{(1)} - \alpha\zeta_{12}^{(1)}\right)\left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right) + \left(\zeta_{12}^{(1)} - \alpha\zeta_{22}^{(1)}\right)\left(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}\right)\right] dx_1^{(1)} + \\ + \frac{Q^{(12)}}{T} dT = V^{(12)} dP. \qquad (13,6)$$

При условии

$$\left.\begin{array}{l} x_1^{(1)} \to 0, \\ x_2^{(1)} \to \alpha, \end{array}\right\} \qquad (13,7)$$

согласно уравнениям (11,42)—(11,43), производные $\zeta_{12}^{(1)}$ и $\zeta_{22}^{(1)}$ стремятся к конечным значениям, а производная $\zeta_{11}^{(1)}$ стремится к $+\infty$. Согласно (11,42), справедливо

$$\left(\zeta_{11}^{(1)} x_1^{(1)}\right)_{x_1^{(1)}=0} = RT. \qquad (13,8)$$

Поэтому при условии (13,7) уравнение (13,6) принимает вид

$$\left[RT\left(K_1^{(\alpha)} - 1\right) + \left(\zeta_{12}^{(1)} - \alpha\zeta_{22}^{(1)}\right)\left(x_2^{(2)} - \alpha\right)\right] dx_1^{(1)} + \\ + \frac{Q^{(12)}}{T} dT = V^{(12)} dP, \qquad (13,9)$$

где

$$K_1^{(\alpha)} \equiv \left(\frac{x_1^{(2)}}{x_1^{(1)}}\right)_{x_1=0}^{(\alpha)} \qquad (13,10)$$

— предельное значение коэффициента распределения 1-го компонента между второй и первой фазами, когда состав последней равен $x_2^{(1)} = \alpha$ и изображается точкой A_1'. Величина коэффициента распределения $K_1^{(\alpha)}$ зависит от состава бинарного растворителя $A_2 + A_3$, в который вводится компонент A_1.

Следует иметь в виду, что в уравнении (13,9) все переменные величины имеют предельные значения, отвечающие условию (13.7). Согласно выводу, уравнение (13,9) справедливо для бесконечно узкой области составов тройной системы около стороны концентрационного треугольника A_2A_3. С учетом указанного ограничения оно является совершенно общим и справедливо для тройной двухфазной системы любого типа (раствор — пар, раствор – раствор, твердая фаза — раствор). Согласно уравнению (13,9), справедливо

$$\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\ \frac{x_2}{x_3},\ x_1=0} = \frac{1}{Q^{(12)}}\left[RT\left(K_1^{(\alpha)} - 1\right) + \left(\zeta_{12}^{(1)} - \alpha\zeta_{22}^{(1)}\right)\left(x_2^{(2)} - \alpha\right)\right], \qquad (13,11)$$

$$\left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\ \frac{x_2}{x_3},\ x_1=0} =$$

$$= -\frac{T}{Q^{(12)}}\left[RT\left(K_1^{(\alpha)}-1\right)+\left(\zeta_{12}^{(1)}-\alpha\zeta_{22}^{(1)}\right)\left(x_2^{(2)}-\alpha\right)\right]. \qquad (13,12)$$

Уравнения (13,11) и (13,12) описывают начальный ход поверхностей давления и температуры сосуществования двух фаз около грани призмы с ребром A_2A_3. Поэтому они позволяют обсудить вопрос о форме указанных поверхностей для случаев, когда бесконечно мала концентрация только 1-го компонента (вблизи от стороны A_2A_3) и когда бесконечно малы концентрации 1-го и 2-го компонентов (вблизи от вершины A_3) или 1-го и 3-го компонентов (вблизи от вершины A_2). Если же двойная система $A_2 + A_3$ имеет экстремум давления и температуры, то полученные уравнения позволяют обсудить также вопрос о форме поверхностей вблизи от точки бинарного экстремума M_{23}.

Короче говоря, с помощью выведенных уравнений возможно обсудить все вопросы, касающиеся форм P- и T-поверхностей при выходе со стороны концентрационного треугольника.

Теперь необходимо вывести предельное уравнение, позволяющее обсудить форму поверхностей давления и температуры при выходе внутрь концентрационного треугольника из его вершины.

Для этого рассмотрим окрестность вершины A_3, где должно выполняться условие

$$x_1^{(1)} \to 0, \quad x_2^{(1)} \to 0,$$
$$\text{и}$$
$$x_1^{(2)} \to 0 \quad x_2^{(2)} \to 0.$$

Согласно уравнениям (11,42)—(11,44), производные $\zeta_{11}^{(1)}$ и $\zeta_{22}^{(1)}$ при этом стремятся к $+\infty$, а производная $\zeta_{12}^{(1)}$ — к конечному значению. Легко заметить, что справедливо

$$\left(\zeta_{11}^{(1)}x_1^{(1)}\right)_{x_1=0} = \left(\zeta_{22}^{(1)}x_2^{(1)}\right)_{x_2=0} = RT.$$

Поэтому дифференциальное уравнение (11,4) для окрестности вершины A_3 примет вид

$$RT\left(K_1^{(3)}-1\right)dx_1^{(1)} + RT\left(K_2^{(3)}-1\right)dx_2^{(1)} + \frac{Q^{(12)}}{T}dT = V^{(12)}dP, \quad (13,13)$$

где

$$\left.\begin{aligned} K_1^{(3)} &\equiv \left(\frac{x_1^{(2)}}{x_1^{(1)}}\right)_{x_1=x_2=0}, \\ K_2^{(3)} &\equiv \left(\frac{x_2^{(2)}}{x_2^{(1)}}\right)_{x_1=x_2=0} \end{aligned}\right\} \qquad (13,14)$$

являются предельными значениями коэффициентов распределения 1-го и 2-го компонентов между однокомпонентными фазами, образованными 3-м компонентом.

Если при выходе из вершины A_3 состав изменяется по секущим, уравнением которых является

$$\frac{x_2^{(1)}}{x_1^{(1)}}=C \quad \text{или} \quad dx_2^{(1)}=Cdx_1^{(1)}, \qquad (13,15)$$

то уравнение (13,13) можно записать следующим образом:

$$RT\left[(K_1^{(3)}-1)+C(K_2^{(3)}-1)\right]dx_1^{(1)}+\frac{Q^{(12)}}{T}dT=V^{(12)}dP. \qquad (13,16)$$

С помощью предельных уравнений (13,13) и (13,16) можно обсудить форму поверхностей давления и температуры при выходе из вершины концентрационного треугольника.

§ 2. О форме поверхностей давления и температуры на их краях

Рассмотрим форму поверхностей давления и температуры сосуществования двух тройных фаз вблизи от сторон и вершин концентрационного треугольника, а также вблизи от точек бинарных экстремумов.

Вблизи от сторон

Как видно из уравнений (13,11) и (13,12), знаки производных зависят от зиаков объемного $(V^{(12)})$ и теплового $(Q^{(12)})$ эффектов, а также от знака выражения, стоящего в квадратных скобках.

$$B\equiv RT\left(K_1^{(\alpha)}-1\right)+\alpha\left(\zeta_{12}^{(1)}-\alpha\zeta_{22}^{(1)}\right)\left(K_2^{(\alpha)}-1\right), \qquad (13,17)$$

где $K_2^{(\alpha)}$ — предельное значение коэффициента распределения 2-го компонента между второй и первой фазами, т. е.

$$K_2^{(\alpha)}\equiv\left(\frac{x_2^{(2)}}{x_2^{(1)}}\right)_{x_1=0}^{(\alpha)}. \qquad (13,18)$$

Как видно из выражения (13,17), знак множителя B неопределенен, если молярная доля α, характеризующая состав бииарного растворителя A_2+A_3, не равна нулю или единице.

Действительно, в этом случае второе слагаемое в тождестве (13,17), отлично от иуля и может иметь любой зиак, поскольку знак множителя $(\zeta_{12}^{(1)}-\alpha\zeta_{22}^{(1)})$ неопределенен. Оно равно нулю лишь для вершин A_3 $(\alpha=0)$ и A_2 $\left(\alpha=1 \text{ и } K_2^{(\alpha)}=1\right)$.

Коэффициент распределения $K_1^{(\alpha)}$ является функцией состава (α) бинарной смеси A_2+A_3. Для вершины A_3 $(\alpha=0)$ он становится равным $K_1^{(0)}$ — коэффициеиту распределения 1-го компонента в двухфазной системе, состоящей из 3-го компонента,

а для вершины A_2 ($\alpha = 1$) становится равным $K_1^{(1)}$ — коэффициенту распределения этого же компонента в двухфазной системе, состоящей из 2-го компонента.

Отсюда следует вывод: *при введении нового компонента в бинарную систему давление и температура сосуществования фаз, независимо от знаков объемного и теплового эффектов и величин коэффициентов распределения компонентов, могут изменяться в любом направлении*; не существует какой-либо термодинамической закономерности, которая могла бы дать однозначный ответ на вопрос о влиянии вводимого компонента на давление и температуру сосуществования фаз.

Обратимся к системам раствор (1) — пар (2). В этом случае выполняются условия

$$\left.\begin{aligned} V^{(12)} &> 0, \\ Q^{(12)} &> 0 \end{aligned}\right\}. \qquad (13,19)$$

Согласно изложенному, при введении нового компонента A_1, независимо от величины его коэффициента распределения $K_1^{(\alpha)}$, давление пара может как убывать, так и возрастать, а температура кипения, соответственно, как повышаться, так и понижаться. Так, при введении компонента A_1, для которого

$$0 \leqslant K_1^{(\alpha)} < 1, \qquad (13,20)$$

термодинамически допустимо возрастание давления пара и понижение температуры кипения.

Согласно первому закону Коновалова, при введении в однокомпонентный растворитель компонента, содержание которого в паре меньше, чем в растворе, давление пара должно непременно уменьшаться, а температура кипения повышаться. В случае бинарного и более сложного растворителя это положение теряет свою силу. Термодинамически возможны такие случаи, когда при введении в бинарный растворитель нелетучего компонента давление пара не понижается, а возрастает.

Чтобы подробнее рассмотреть этот вопрос, обратимся к растворам солей в бинарных растворителях.

Каблуков [71], исходя из общих представлений о взаимодействии компонентов в растворе, указал на возможность повышения давления пара водно-этанолового раствора при растворении в нем солей. Возможность такого явления он объяснил тем, что вводимая в раствор соль связывает воду и освобождает частично спирт, в результате чего парциальное давление воды уменьшается, а парциальное давление спирта возрастает. Если при этом уменьшение парциального давления пара воды по абсолютной величине меньше, чем приращение парциального давления пара спирта, то общее давление пара раствора возрастает.

Экспериментально было показано [72—74], что NaCl, KCl, KBr, KJ и некоторые другие соли повышают давление пара раствора этилового спирта в воде (10,6%) и увеличивают содержание спирта в паре; винная кислота почти не изменяет давление и состав пара; Hg_2Cl_2 понижает давление пара и уменьшает содержание спирта в воде; Na_2CO_3 и $MgSO_4$ повышают давление пара 19% водного раствора этилового спирта.

Вревский [75] подробно исследовал растворы солей — K_2CO_3, Na_2CO_3, NaCl, KCl, NH_4Cl и KNO_3 — в водном растворе метилового спирта (24,3%) и пришел к выводу, «что все случаи повышения упругости пара одной из составных частей раствора являются следствием неравномерного взаимодействия соли с частицами растворителя».

При растворении соли в простом растворителе всегда происходит уменьшение химического потенциала растворителя.

При растворении соли в бинарном растворителе возможны два случая:

1) химические потенциалы обоих компонентов бинарного растворителя уменьшаются; в этом случае парциальные давления паров компонентов растворителя, а следовательно, и общее давление пара раствора будут уменьшаться;

2) химические потенциалы компонентов бинарного растворителя изменяются в противоположных направлениях, т. е. один возрастает, а другой уменьшается; при этом парциальные давления пара компонентов растворителя также изменяются в различных направлениях, в результате чего возможно возрастание общего давления пара раствора.

Аналогичные явления могут наблюдаться и при растворении в бинарном растворителе летучего компонента.

Вышеизложенное вскрывает причины того, что при переходе от двойных систем к тройным первый закон Коновалова теряет свою общность.

Вводимый в сложный растворитель компонент, вообще говоря, неодинаково взаимодействует с компонентами растворителя. Поэтому при его растворении состояния компонентов растворителя изменяются по-разному. В результате этого происходит смещение установившегося в системе сложного физико-химического равновесия. Смещение физико-химического равновесия внутри одной фазы неизбежно приводит к перераспределению всех компонентов между сосуществующими фазами. В результате этого можно наблюдать изменения давления и температуры сосуществования фаз, противоположные тем, которые можно было бы ожидать, если бы первый закон Коновалова для данного способа изменения состава был справедлив.

Аналогичное положение имеет место и для систем типа твердая фаза (2) — раствор (1).

В этом случае величина $Q^{(12)}$ является дифференциальной молярной теплотой кристаллизации и имеет отрицательный знак.

Как видно из уравнения (13,12), при введении компонента A_1 в бинарную систему, состоящую из компонентов A_2 и A_3, температура плавления (растворения) может изменяться в любом направлении, независимо от величины коэффициента распределения $K_1^{(\alpha)}$.

Аналогичный вывод можно сделать и относительно температуры расслоения в случае систем жидкость — жидкость.

Таким образом, *ход поверхностей давления и температуры сосуществования двух фаз вблизи от сторон треугольника составов термодинамически неопределенен и определяется химической спецификой рассматриваемых систем.*

Вблизи от точек двойных экстремумов

Предположим, что двойная система A_2+A_3 имеет экстремумы давления и температуры, которым отвечает точка состава M_{23} (рис. 13.1).

Применим уравнения (13,11) и (13,12) к точке M_{23}. Для точки M_{23}, согласно второму закону Коновалова, должно выполняться условие

$$K_2^{(\alpha)}=1. \tag{13,21}$$

Поэтому, согласно уравнению (13,13), множитель B принимает значение

$$B=RT\left(K_1^{(\alpha)}-1\right), \tag{13,22}$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_T^{M_{23}}=\frac{RT}{V^{(12)}}\left(K_1^{(\alpha)}-1\right), \tag{13,23}$$

$$\left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_P^{M_{23}}=-\frac{RT^2}{Q^{(12)}}\left(K_1^{(\alpha)}-1\right). \tag{13,24}$$

Следует подчеркнуть, что уравнения (13,23) и (13,24) справедливы при движении из точки M_{23} внутрь концентрационного треугольника в любом направлении, несмотря на то, что они были выведены из уравнений (13,11) и (13,12), справедливых для изменения состава по секущим.

Чтобы доказать это, обратимся к дифференциальному уравнению (11,7), которое справедливо для любого способа изменения состава. Легко заметить, что множитель при $dx_1^{(1)}$ при условии

$$\begin{aligned} x_1^{(1)}&=x_1^{(2)}=0,\\ x_2^{(1)}&=x_2^{(2)} \end{aligned} \tag{13,25}$$

принимает вид

$$\frac{\varphi_1 F_{x_2} - \varphi_2 F_{x_1}}{F_{x_2}} = RT(K_1^{(\alpha)} - 1). \tag{13,26}$$

Отсюда следует, что уравнения (13,23) и (13,24) не зависят от способа изменения состава при движении из точки состава M_{23}. Следует также подчеркнуть, что они справедливы для гетерогенных систем любого типа (жидкость — жидкость, жидкость — пар, твердая фаза — раствор и т. д.) и поэтому обладают большой общностью.

Как видно из уравнений (13,23) и (13,24), форма поверхностей давления и температуры вблизи от точек бинарных экстремумов определяется объемным ($V^{(12)}$) и тепловым ($Q^{(12)}$) эффектами и предельным значением коэффициента распределения вводимого компонента $K_1^{(\alpha)}$ между бинарными фазами одинакового состава.

Уравнения (13,23) и (13,24) позволяют сделать ряд выводов, справедливых для систем любого типа.

1. Влияние вводимого компонента на экстремальные значения давления и температуры сосуществования бинарных фаз целиком определяется характером его распределения между фазами, т. е. величиной коэффициента распределения $K_1^{(\alpha)}$.

2. Это влияние тем сильнее, чем больше отличается коэффициент распределения вводимого компонента $K_1^{(\alpha)}$ от единицы.

3. Направление изменения экстремальных значений давления и температуры при введении нового компонента зависит от того, в какой фазе лучше растворим вводимый компонент ($K_1^{(\alpha)} \gtrless 1$) и не зависит от типа экстремума (максимума или минимума).

4. Так как, вообще говоря, коэффициент распределения $K_1^{(\alpha)}$ не равен единице, то производные (13,23) и (13,24) не равны нулю. Это говорит о том, что касательные, проведенные к поверхностям давления и температуры в точке бинарного экстремума, проходят не горизонтально, а под углом к плоскости концентрационного треугольника и лишь только одна касательная, лежащая в плоскости грани призмы, параллельна стороне треугольника (A_2A_3).

Итак, в точке бинарного экстремума выполняются условия

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\,x_1=0}^{M_{23}} &\neq 0, \\ \left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,x_1=0}^{M_{23}} &\neq 0 \end{aligned}\right\}, \tag{13,27}$$

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{dP}{dx_2^{(1)}}\right)_{T,\,x_1=0}^{M_{23}} &= 0, \\ \left(\frac{dT}{dx_2^{(1)}}\right)_{P,\,x_1=0}^{M_{23}} &= 0 \end{aligned}\right\}. \tag{13,28}$$

Условия (13,27) отвечают изменению состава по линиям $M_{23}R$ (рис. 13.2), а условия (13,28) — изменению состава по стороне A_2A_3.

Теоретически мыслим и такой случай, когда коэффициент распределения $K_1^{(\alpha)}$ равен единице и, следовательно, производные (13,23) и (13,24) равны нулю. Это может быть в тех исключительных случаях, когда точка тройного азеотропа выходит на сторону треугольника.

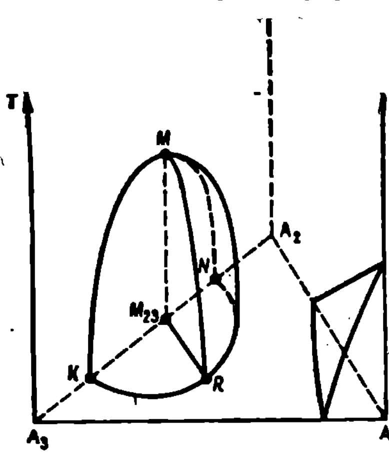


Рис. 13.2

Так как для систем раствор (1) — пар (2) выполняются условия (13,19), то, согласно уравнениям (13,23) и (13,24), справедливо [76]

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_T^{M_{23}} \gtreqless 0 \\ \left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_P^{M_{23}} \lesseqgtr 0 \end{aligned}\right\}, \qquad (13,29)$$

если $K_1^{(\alpha)} \gtreqless 1$.

Неравенства (13,29) выражают следующее общее положение: *если в бинарный азеотроп вводить новый компонент, которым пар обогащается по сравнению с раствором* ($K_1^{(\alpha)} > 1$), *то при этом давление пара повышается, а температура кипения понижается; в противном случае* ($K_1^{(\alpha)} < 1$) *давление пара азеотропа понижается, а температура кипения повышается; в частности, растворение в бинарном азеотропе нелетучего компонента всегда приводит к понижению давления пара и повышению температуры кипения.*

Следует подчеркнуть, что сформулированное правило выполняется независимо от того, имеет ли давление пара азеотропа максимум или минимум.

Таким образом, добавление нового компонента в бинарный азеотроп вызывает изменение давления пара и температуры кипения в соответствии с первым законом Коновалова. Как было показано выше, это свойство сохраняется на всем протяжении хребта или лощины. В этом отношении бинарный азеотроп подобен простому растворителю. С помощью обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса (8,65) для n-компонентной системы можно показать, что таким свойством обладают и азеотропы, содержащие три и более компонентов.

Обратимся теперь к системам твердая фаза (2) — раствор (1).

В этом случае возникновение экстремума температуры возможно благодаря образованию бинарных конгруэнтно плавя-

щихся соединений или твердых растворов, имеющих такой же состав, как и расплав (или раствор).

Величина $Q^{(12)}$, являющаяся дифференциальной молярной теплотой кристаллизации, отрицательна и для точки экстремума M (рис. 13.2) равна

$$Q^{(12)} = T\left(\eta^{(2)} - \eta^{(1)}\right). \tag{13,30}$$

Поэтому, согласно уравнению (13,24), справедливо

$$\left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_P^{M_{23}} \gtrless 0, \text{ если } K_1^{(\alpha)} \gtrless 1. \tag{13,31}$$

Влияние вводимого нового компонента на температуру плавления конгруэнтно плавящегося соединения или твердого раствора с экстремумом T зависит от характера распределения этого компонента между твердой и жидкой фазами.

Если вводимый новый компонент лучше растворим в твердой фазе, чем в жидкой $\left(K_1^{(\alpha)} > 1\right)$, *то температура плавления повышается; в противном случае* $\left(K_1^{(\alpha)} < 1\right)$ *температура плавления понижается; наиболее резкое понижение температуры плавления наблюдается в том случае, если вводимый компонент совершенно нерастворим в твердой фазе* $\left(K_1^{(\alpha)} = 0\right)$.

Природа вводимого компонента A_1 учитывается в уравнениях (13,23) и (13,24) с помощью коэффициента распределения $K_1^{(\alpha)}$. Все остальные величины являются характеристиками бинарной системы A_2—A_3.

Поэтому значения производной (13,24) для всех компонентов, нерастворимых в твердой фазе $\left(K_1^{(\alpha)} = 0\right)$, одинаковы и не зависят от их природы.

Таким образом, характер складок (хребет или лощина) на поверхностях давления и температуры сосуществования фаз зависит от типа бинарного экстремума (максимум или минимум), а их начальный ход относительно осей давления и температуры определяется величиной коэффициента распределения вводимого компонента между сосуществующими фазами.

Вблизи от вершин

Обратимся к предельным уравнениям (13,13) и (13,16), которые описывают зависимость давления и температуры двухфазной трехкомпонентной системы от состава вблизи от вершины концентрационного треугольника A_3.

Уравнение (13,13) справедливо для любого способа изменения состава, а уравнение (13,16) — для изменения состава по секущим, выходящим из вершины A_3.

Отметим, что рассматриваемые уравнения справедливы для

систем любого типа и в этом смысле, подобно уравнениям (13,9) — (13,12), являются общими.

Рассмотрим случай, когда вторая фаза состоит только из 3-го компонента A_3 и, следовательно,

$$K_1^{(3)} = K_2^{(3)} = 0. \qquad (13,32)$$

Тогда уравнения (13,13) и (13,16) принимают вид

$$-RT(dx_1^{(1)} + dx_2^{(1)}) + \frac{Q^{(12)}}{T} dT = V^{(12)} dP, \qquad (13,33)$$

$$-(1 + C) RT dx_1^{(1)} + \frac{Q^{(12)}}{T} dT = V^{(12)} dP. \qquad (13,34)$$

Отсюда находим

$$\left. \begin{aligned} (dP)_T &= -\frac{RT}{V^{(12)}} (dx_1^{(1)} + dx_2^{(1)}), \\ (dT)_P &= \frac{RT^2}{Q^{(12)}} (dx_1^{(1)} + dx_2^{(1)}), \end{aligned} \right\} \qquad (13,35)$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_T^{A_3} &= -(1 + C) \cdot \frac{RT}{V^{(12)}} \\ \left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_P^{A_3} &= (1 + C) \cdot \frac{RT^2}{Q^{(12)}} \end{aligned} \right\} \qquad (13,36)$$

Обратимся к системам типа раствор (1) — пар (2). По-прежнему предполагается, что пар содержит только 3-й компонент. Если учесть выражение (13,19), то из уравнений (13,35) и (13,36) следует, что при выходе из вершины A_3 внутрь треугольника давление пара уменьшается, а температура кипения возрастает.

Следовательно, можно сформулировать правило: *при растворении в жидком компоненте двух нелетучих компонентов давление пара уменьшается, а температура кипения возрастает.*

Применим теперь вторые уравнения в системах уравнений (13,35) и (13,36) к системам типа твердая фаза (2) — раствор (1). Как и раньше, предполагается, что твердая фаза содержит только третий компонент A_3. В данном случае $Q^{(12)}$ имеет смысл молярной теплоты кристаллизации 3-го компонента и является отрицательной величиной. Поэтому из уравнений следует, что в рассматриваемом случае при выходе из вершины A_3 температура плавления должна понижаться.

Рассмотрим теперь вопрос в общем виде.

Согласно уравнению (13,16), справедливо

$$\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,C}^{A_3} = \left[(K_1^{(3)} - 1) + C(K_2^{(3)} - 1)\right] \cdot \frac{RT}{V^{(12)}}, \qquad (13,37)$$

$$\left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,C}^{A_3} = -\left[(K_1^{(3)} - 1) + C(K_2^{(3)} - 1)\right] \cdot \frac{RT^2}{Q^{(12)}}. \qquad (13,38)$$

Варьируя значения константы C, получим значения производных для различных секущих, выходящих из вершины A_3.

Как видно из выражений (13,37) и (13,38), возможны следующие три случая:

1) $K_1^{(3)} > 1$ и $K_2^{(3)} > 1$.

В этом случае множитель

$$B \equiv (K_1^{(3)} - 1) + C(K_2^{(3)} - 1) \tag{13,39}$$

положителен. Поэтому на основании (13,37) и (13,38) можно сформулировать следующие правила:

если в жидком компоненте растворяются два вещества, которыми пар обогащается по сравнению с раствором, то при этом давление пара повышается, а температура кипения понижается;

если в жидком компоненте растворяются два вещества, которые образуют с растворителем твердый раствор, обогащенный ими по сравнению с жидким раствором, то температура кристаллизации повышается.

2) $K_1^{(3)} < 1$ и $K_2^{(3)} < 1$.

При этом условии множитель B отрицателен. Поэтому уравнения (13,37) и (13,38) позволяют сформулировать следующие правила:

если при растворении в жидком компоненте двух веществ образуется пар, менее богатый растворяемыми веществами, чем раствор, то при этом давление пара понижается, а температура кипения повышается;

если при растворении в жидком компоненте двух веществ выкристаллизовывается твердый раствор, в котором содержание растворяемых веществ меньше, чем в жидком растворе, то при этом температура кристаллизации понижается.

3) $K_1^{(3)} > 1$ и $K_2^{(3)} < 1$ или $K_1^{(3)} < 1$ и $K_2^{(3)} > 1$.

Таким образом, слагаемые, из которых складывается множитель B, будут иметь разные знаки. Поэтому должна существовать такая секущая, для которой величина B и, следовательно, величины производных (13,37) и (13,38) становятся равными нулю. Для этой секущей должно удовлетворяться условие

$$C = -\frac{K_1^{(3)} - 1}{K_2^{(3)} - 1}. \tag{13,40}$$

Следовательно, секущая, удовлетворяющая условию (13,40), делит окрестность вершины на две области, для которых производные (13,37) и (13,38) имеют различные знаки.

В рассматриваемом случае одна часть поверхности давления или температуры отвечает возрастанию, а другая — понижению этих величин.

В двух предшествующих случаях при любом движении по поверхностям давления и температуры от вершины концентрационного треугольника имеет место или только возрастание, или только убывание давления и температуры сосуществования двух фаз.

В заключение возвратимся к вопросу об изменении давления и температуры при выходе со стороны треугольника составов по секущим.

Так как на сторонах треугольника составов выполняется первый закон Коновалова, то при движении со сторон в непосредственной близости от вершин внутрь треугольника всегда должен выполняться этот закон. Ранее было показано, что при этом ход кривых термодинамического упрощения совпадает с ходом секущих. На конечном расстоянии от вершин при движении со сторон треугольника возможно уже появление области неподчинения закону. Если имеется точка бинарного экстремума, то в непосредственной близости от нее при движении внутрь треугольника закон должен вновь выполняться.

Таким образом, *при движении со стороны концентрационного треугольника внутрь его в непосредственной близости от вершин и точек бинарных экстремумов первый закон Коновалова выполняется с термодинамической необходимостью. При этом характер изменения давления и температуры определяется относительным распределением вводимого компонента между сосуществующими фазами.*

В случае систем раствор — пар на основании изложенного можно сформулировать следующее правило:

если бинарный растворитель содержит один компонент в небольшом количестве или если его состав близок к составу азеотропной смеси, то при начальном растворении в нем вещества, которым пар обогащается по сравнению с раствором, давление пара возрастает, а температура кипения убывает; при обратном распределении растворяемого вещества между фазами давление пара уменьшается, а температура кипения возрастает.

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные для растворов солей в водно-этаноловом растворителе [77, 78] позволяют проследить выполнение этого термодинамического правила.

До сих пор вопрос о форме поверхностей давления и температуры сосуществования двух трехкомпонентных фаз обсуждался для областей составов, отвечающих бесконечно малым значениям концентраций одного или двух компонентов. Иначе говоря, рассматривался начальный ход указанных поверхностей.

Обратимся теперь к обсуждению некоторых вопросов относительно формы поверхностей давления (при постоянстве

температуры) и температуры (при постоянстве давления) для области конечных концентраций всех трех компонентов.

Поверхности давления и температуры могут рассматриваться как совокупность изотермо-изобарических кривых, полученных путем пересечения их плоскостями, параллельными концентрационному треугольнику. Проекции этих кривых на треугольник составов называют *изотермо-изобарическими кривыми составов*. Ниже они будут кратко называться *изотермами-изобарами*.

Очевидно, что ряд вопросов о форме поверхностей давления и температуры можно свести к обсуждению формы изотерм-изобар.

Если в обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса ввести условие постоянства давления и температуры, то получим уравнение изотермо-изобарических кривых. Оно же для данных значений давления и температуры является уравнением изотерм-изобар.

Как видно из уравнений (8,69) и (8,70), форма поверхностей давления и температуры непосредственно связана с фазовыми эффектами, которые характеризуют эффекты всаливания и высаливания при изменении состава в результате фазового превращения.

§ 3. Фазовые эффекты, условия устойчивости и равновесия фаз

Согласно уравнениям (8,49) и (8,57), (8,58) и (8,62), справедливо

$$y_i^{(1)} \equiv \left(\frac{d\mu_i^{(1)}}{dm^{(2)}}\right)_{P,\,T} = \left(x_i^{(2)} - x_i^{(1)}\right)\left(\frac{d\mu_i^{(1)}}{dx_i^{(1)}}\right)_{P,\,T}, \qquad (13,41)$$

$$y_i^{(2)} \equiv \left(\frac{d\mu_i^{(2)}}{dm^{(1)}}\right)_{P,\,T} = \left(x_i^{(1)} - x_i^{(2)}\right)\left(\frac{d\mu_i^{(2)}}{dx_i^{(2)}}\right)_{P,\,T}. \qquad (13,42)$$

Как уже отмечалось, фазовые эффекты характеризуют влияние изменения состава фаз в результате их взаимных превращений на химические потенциалы компонентов в сосуществующих фазах. Так, фазовые эффекты $y_i^{(1)}$ характеризуют влияние изменения состава первой фазы в результате обратимого образования из нее второй фазы на химический потенциал i-го компонента в первой фазе. Фазовые эффекты $y_i^{(2)}$ относятся к процессу образования первой фазы из второй.

Фазовые эффекты являются функциями состояния фазы, к которой они относятся и из которой образуется другая фаза. Следует подчеркнуть, что фазовые эффекты в сосуществующих фазах имеют различные значения.

Изменения составов фаз, согласно формулам (8,49) и (8,58), являются изменениями составов фаз по нодам, соединяющим

точки составов сосуществующих фаз. Причем, согласно выводу уравнений (8,49) и (8,58), за положительное направление изменения состава фаз взято направление движения по ноде от точки состава рассматриваемой фазы к точке состава сосуществующей с ней фазы, а за отрицательное направление — направление движения из точки состава рассматриваемой фазы по продолжению ноды.

В дальнейшем будем говорить, что i-й компонент при изменении состава данной фазы в соответствии с фазовым процессом высаливается, если его фазовый эффект в данной фазе положителен:

$$y_i^{(1)} > 0 \quad \text{или} \quad y_i^{(2)} > 0. \tag{13,43}$$

Если же фазовый эффект i-го компонента в данной фазе отрицателен, т. е.

$$y_i^{(1)} < 0 \quad \text{или} \quad y_i^{(2)} < 0, \tag{13,44}$$

то будем говорить о всаливании i-го компонента при изменении состава данной фазы в результате процесса.

Выясним теперь, какие имеются ограничения в отношении величины фазовых эффектов.

Прежде всего фазовые эффекты должны удовлетворять условию равновесия внутри фаз. При постоянстве давления и температуры таким условием, в частности, является уравнение Гиббса — Дюгема

$$m_1^{(k)} d\mu_1^{(k)} + m_2^{(k)} d\mu_2^{(k)} + \ldots + m_n^{(k)} d\mu_n^{(k)} = 0, \tag{13,45}$$

которое справедливо для любого способа изменения состава.

Если же состав фаз изменяется в соответствии с фазовым превращением, то для двух сосуществующих тройных фаз будут справедливы уравнения [79]

$$x_1^{(1)} y_1^{(1)} + x_2^{(1)} y_2^{(1)} + x_3^{(1)} y_3^{(1)} = 0, \tag{13,46}$$

$$x_1^{(2)} y_1^{(2)} + x_2^{(2)} y_2^{(2)} + x_3^{(2)} y_3^{(2)} = 0. \tag{13,47}$$

Фазовые эффекты должны также удовлетворять условиям устойчивости фаз относительно бесконечно малых изменений.

Согласно выражению (3,21), достаточное условие устойчивости для одного моля смеси можно записать следующим образом:

$$dTd\eta - dPdV + d\mu_1 dx_1 + d\mu_2 dx_2 + \ldots + d\mu_n dx_n > 0. \tag{13,48}$$

Это условие устойчивости справедливо для любого способа изменения состава. Если же его применить к случаю, когда состав изменяется в соответствии с фазовым процессом согласно формулам (8,49) и (8,58), то для изотермо-изобарических условий получим [79]:

для первой фазы

$$x_1^{(2)} y_1^{(1)} + x_2^{(2)} y_2^{(1)} + x_3^{(2)} y_3^{(1)} > 0, \tag{13,49}$$

для второй фазы

$$x_1^{(1)} y_1^{(2)} + x_2^{(1)} y_2^{(2)} + x_3^{(1)} y_3^{(2)} > 0. \qquad (13,50)$$

При выводе неравенств (13,49) и (13,50) были использованы уравнения Гиббса — Дюгема (13,46) и (13,47), выраженные через фазовые эффекты. Эти неравенства являются достаточными условиями устойчивости при изотермо-изобарическом изменении составов фаз в соответствии с фазовым процессом.

Если фаза, устойчивость которой исследуется, находится в равновесии с другой фазой, состоящей из химического соединения $(A_1)_{\nu_1}(A_2)_{\nu_2}(A_3)_{\nu_3}$, то условие устойчивости, выраженное через фазовые эффекты, имеет простой физический смысл.

Так, если указанное соединение образует вторую фазу, то

$$x_1^{(2)} = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2 + \nu_3}, \quad x_2^{(2)} = \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2 + \nu_3}, \quad x_3^{(2)} = \frac{\nu_3}{\nu_1 + \nu_2 + \nu_3}. \qquad (13,51)$$

Поэтому условие устойчивости (13,49) для первой фазы примет вид

$$\nu_1 y_1^{(1)} + \nu_2 y_2^{(1)} + \nu_3 y_3^{(1)} > 0. \qquad (13,52)$$

Условие устойчивости (13,50) для второй фазы теряет свой смысл, так как эта фаза, согласно предположению, имеет постоянный состав.

Сумму, стоящую в левой части неравенства (13,52), можно рассматривать как фазовый эффект соединения $(A_1)_{\nu_1}(A_2)_{\nu_2}(A_3)_{\nu_3}$ в первой фазе. Поэтому неравенство (13,52) говорит о том, что фазовый эффект соединения, образующего вторую фазу, в первой фазе положителен. Этот вывод является очевидным, поскольку вторая фаза при переходе в первую фазу не изменяет своего состава.

В заключение параграфа отметим, что фазовые эффекты могут принимать только такие значения, которые удовлетворяют уравнениям (13,46) и (13,47) и неравенствам (13,49) и (13,50).

Они должны удовлетворять по крайней мере следующим двум требованиям:

1) все три фазовых эффекта не могут иметь одинаковые знаки;

2) если при данном составе один фазовый эффект принимает нулевое значение, то другие два фазовых эффекта при этом составе должны быть отличны от нуля.

Первое требование вытекает из уравнений Гиббса — Дюгема, выраженных через фазовые эффекты.

Если бы при данном составе два фазовых эффекта становились равными нулю, то, согласно указанным уравнениям, и третий фазовый эффект был бы равен нулю. Но это противо-

речит критериям устойчивости (13,49) и (13,50). Отсюда вытекает второе требование.

Выведенные уравнения и неравенства могут быть обобщены для систем, содержащих любое число компонентов.

§ 4. Три теоремы о зависимости формы изотермо-изобарических кривых составов от соотношения фазовых эффектов

Согласно уравнениям (8,69) и (8,70), для изотермо-изобарических условий справедливо [79]:

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T} = -\frac{y_1^{(1)} - y_3^{(1)}}{y_2^{(1)} - y_3^{(1)}}, \qquad (13{,}53)$$

$$\left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}}\right)_{P,\,T} = -\frac{y_1^{(2)} - y_3^{(2)}}{y_2^{(2)} - y_3^{(2)}}. \qquad (13{,}54)$$

Соотношения (13,53) и (13,54) являются дифференциальными уравнениями семейства изотермо-изобарических кривых составов, выраженных в переменных состава первой или второй фаз.

Производные $\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T}$ и $\left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}}\right)_{P,\,T}$ характеризуют наклон касательных к изотермам-изобарам. Как видно из вышеприведенных уравнений, их величины находятся в непосредственной связи с величинами фазовых эффектов.

Отсюда приходим к следующему существенному выводу: *ход изотерм-изобар непосредственно определяется соотношением величин фазовых эффектов; форма изотерм-изобар является внешним выражением существующего в данной фазе соотношения величин фазовых эффектов.*

На основании дифференциальных уравнений семейств изотерм-изобар (13,53) и (13,54) в переменных состава первой и второй фаз можно сделать следующие три вывода, имеющие существенное значение для анализа форм изотерм-изобар [79].

Первая теорема

Если при изменении состава по изотерме-изобаре молярные доли данных двух компонентов изменяются симбатно, то фазовый эффект для одного из этих компонентов является наибольшим, а для другого — наименьшим.

Чтобы доказать это, предположим, что при движении по изотерме-изобаре симбатно изменяются молярные доли первого и второго компонентов.

Тогда $\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{P,\,T} > 0$ и, следовательно,

$$\frac{y_1 - y_3}{y_2 - y_3} < 0.$$

Поэтому, согласно равенствам (13,53) и (13,54), должно выполняться условие

$$y_1 > y_3 > y_2 \tag{13,55}$$

или

$$y_2 > y_3 > y_1. \tag{13,56}$$

Легко показать, что одна из трех существующих производных

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{P,\,T}, \quad \left(\frac{dx_3}{dx_1}\right)_{P,\,T} \quad \text{и} \quad \left(\frac{dx_3}{dx_2}\right)_{P,\,T}$$

положительна, а остальные две — отрицательны.

Отсюда на основании условий (13,55) и (13,56) следует сформулированное выше положение.

Вторая теорема

Если молярная доля данного компонента в какой-то точке изотермы-изобары принимает экстремальное значение, то фазовые эффекты других двух компонентов в этой точке равны.

Действительно, если, например, на изотерме-изобаре экстремальное значение принимает молярная доля 2-го компонента, то в точке экстремума справедливо

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{P,\,T} = 0,$$

и, следовательно, в силу выражений (13,53) и (13,54)

$$y_1 = y_3. \tag{13,57}$$

Аналогичное положение имеет место и в случае экстремумов молярных долей других компонентов.

Третья теорема

Если из вершины треугольника Гиббса, отвечающей i-му компоненту, можно провести секущую так, чтобы она касалась изотермы-изобары, то фазовый эффект i-го компонента в точке касания секущей равен нулю.

Чтобы доказать это положение, предположим, что изотермы-изобары касается секущая, которая выходит из вершины концентрационного треугольника, отвечающей 1-му компоненту.

Тогда секущая, касающаяся изотермы-изобары, принадлежит семейству секущих, уравнением которого является

$$\frac{x_2}{x_3} = \text{const}. \tag{13,58}$$

Поэтому наклон секущей, касающейся изотермы-изобары, дается производной

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{P,\,T} = -\frac{x_2}{x_2 + x_3}, \tag{13,59}$$

где молярные доли x_2 и x_3 имеют значения, отвечающие точке касания.

Сравнивая выражения (13,59), (13,53) и (13,54), получаем

$$\frac{x_2}{x_2+x_3}=\frac{y_1-y_3}{y_2-y_3},$$

что после преобразования, согласно уравнениям (13,46) и (13,47), приводит к условию

$$y_1=0. \tag{13,60}$$

Сформулированные положения играют существенную роль при анализе связи между формой изотерм-изобар и соотношением фазовых эффектов.

Как было показано в предыдущем параграфе, фазовые эффекты y_1, y_2 и y_3 могут принимать только такие значения, которые удовлетворяют условию равновесия внутри фаз и условию устойчивости относительно непрерывных изменений. Однако кроме этих двух ограничений для фазовых эффектов имеются ограничения, связанные с местоположением концов изотерм-изобар.

Условия, которым должны удовлетворять изотермы-изобары на своих концах, в дальнейшем будут называться *краевыми условиями.*

В зависимости от местоположения концов, изотермы-изобары можно разбить на три группы:

1) изотермы-изобары, концы которых лежат на различных сторонах треугольника составов;

2) изотермы-изобары, концы которых лежат на одной и той же стороне концентрационного треугольника;

3) замкнутые изотермы-изобары.

Как будет показано ниже, эти три группы изотерм-изобар имеют различные краевые условия.

§ 5. О форме изотермо-изобарических кривых составов

Изотермы-изобары, концы которых лежат на различных сторонах треугольника составов

Предположим, что имеется группа изотерм-изобар, концы которых расположены на сторонах треугольника составов A_1A_2 и A_2A_3 (рис. 13.3).

Рассмотрим среди изотерм-изобар этой группы кривую KL.

При движении по сторонам треугольника A_1A_2 и A_2A_3 к вершине A_2 давление или температура сосуществования фаз бинарных систем A_1+A_2 и A_2+A_3 изменяются в окрестностях точек K и L в одном и том же направлении. Исключения будут иметь место только в тех случаях, когда объемные ($V^{(12)}$ и $V^{(21)}$) и энтропийные ($\eta^{(12)}$ и $\eta^{(21)}$) эффекты в уравнениях (8,69) и (8,70) меняют свои знаки. Для систем раствор — пар это будет наблюдаться в критической области. Поэтому, согласно первому закону Коновалова, приходим к выводу, что

в бинарных системах A_1+A_2 и A_2+A_3 богаче общим компонентом A_2 фазы с одинаковыми номерами.

На основании изложенного можно сформулировать следующее правило:

если концы изотерм-изобар лежат на различных сторонах треугольника составов, то характер распределения общего компонента между сосуществующими фазами бинарных систем, точки составов которых являются концами рассматриваемой изотермы-изобары, одинаков.

Для точки $K\,(x_1^{(1)}=x_1^{(2)}=0)$, согласно выражениям (13,46) и (13,50), справедливо для переменных состава первой фазы

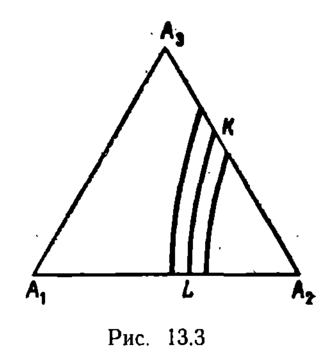


Рис. 13.3

$$\left.\begin{aligned} x_2^{(1)}y_2^{(1)}+x_3^{(1)}y_3^{(1)}&=0,\\ x_2^{(2)}y_2^{(1)}+x_3^{(2)}y_3^{(1)}&>0 \end{aligned}\right\} \quad (13,61)$$

и, следовательно,

$$\left.\begin{aligned} \left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right)y_2^{(1)}&>0,\\ \left(x_3^{(2)}-x_3^{(1)}\right)y_3^{(1)}&>0 \end{aligned}\right\}. \quad (13,62)$$

Для точки $L\,(x_3^{(1)}=x_3^{(2)}=0)$ имеют место зависимости

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(1)}y_1^{(1)}+x_2^{(1)}y_2^{(1)}&=0,\\ x_1^{(2)}y_1^{(1)}+x_2^{(2)}y_2^{(1)}&>0 \end{aligned}\right\} \quad (13,63)$$

и, следовательно,

$$\left.\begin{aligned} \left(x_1^{(2)}-x_1^{(1)}\right)y_1^{(1)}&>0,\\ \left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right)y_2^{(1)}&>0 \end{aligned}\right\}. \quad (13,64)$$

Аналогичные выражения можно вывести и в переменных состава второй фазы.

На основании сформулированного выше правила и неравенств (13,62) и (13,64) получаем следующие два варианта краевых условий:

А. $x_2^{(2)}>x_2^{(1)}$ и, следовательно,

$$\left.\begin{aligned} \left(y_2^{(1)}\right)_K&>0,\\ \left(y_3^{(1)}\right)_K&<0; \end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned} \left(y_1^{(1)}\right)_L&<0,\\ \left(y_2^{(1)}\right)_L&>0. \end{aligned}\right\} \quad (13,65)$$

Б. $x_2^{(2)}<x_2^{(1)}$ и, следовательно,

$$\left.\begin{aligned} \left(y_2^{(1)}\right)_K&<0,\\ \left(y_3^{(1)}\right)_K&>0; \end{aligned}\right\} \quad \left.\begin{aligned} \left(y_1^{(1)}\right)_L&>0,\\ \left(y_2^{(1)}\right)_L&<0. \end{aligned}\right\} \quad (13,66)$$

Поскольку варианты краевых условий *А* и *Б* отвечают различным случаям распределения общего компонента A_2 между

сосуществующими фазами, то их следует рассматривать как различные.

Согласно краевым условиям *А* и *Б*, один из концов кривых фазовых эффектов $y_1^{(1)}$ и $y_3^{(1)}$ должен находиться в строго определенной (положительной или отрицательной) области значений. Второй же конец $y_1^{(1)}$- и $y_3^{(1)}$-кривой может располагаться как в области положительных, так и в области отрицательных значений. Положение же обоих концов $y_2^{(1)}$-кривой является строго определенным — они оба находятся либо в области положительных, либо в области отрицательных значений.

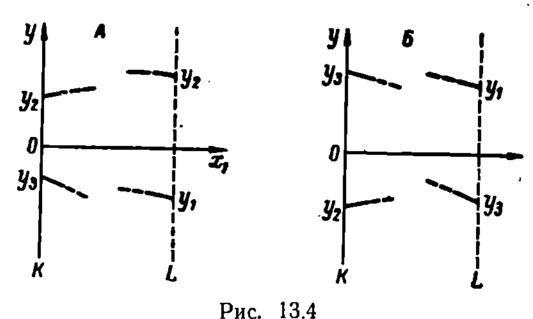


Рис. 13.4

На рис. 13.4 краевые условия (13,65) и (13,66) изображены графически.

На основании краевых условий и ранее сформулированных трех теорем всегда можно сказать, какой вариант сочетаний фазовых эффектов отвечает данной форме изотермы-изобары и, наоборот, какая форма изотермы-изобары отвечает данному варианту сочетаний фазовых эффектов.

Все формы изотерм-изобар, которым отвечают варианты сочетаний фазовых эффектов, не противоречащие условию равновесия внутри фаз (13,46) и (13,47), условию устойчивости относительно непрерывных изменений (13,49) и (13,50) и краевым условиям, являются термодинамически возможными.

На рис. 13.5, *а* для примера изображена изотерма-изобара $KS_1m_2S_3L$ и на рис. 13.5, *б* и 13.5, *в* — отвечающие ей диаграммы фазовых эффектов. Здесь S_1 и S_3 — точки касания секущих, выходящих соответственно из вершин A_1 и A_3, а m_2 — точка минимума молярной доли 2-го компонента.

Все вышесказанное относительно форм изотерм-изобар рассматриваемой группы справедливо как для систем раствор (1) — пар (2), так и для систем раствор (1) — твердая фаза (2). Поэтому для изотерм-изобар в переменных состава жидких фаз указанных тройных систем можно сформулировать следующее правило:

если фаза—пар или твердая фаза—, находящаяся в равновесии с жидкой фазой в бинарных системах, отвечающих

концам изотерм-изобар, богаче (или беднее) общим компонентом, чем жидкая фаза, то осуществляется вариант краевых условий А (или Б).

Поэтому, согласно первому закону Коновалова, вариант *А* будет осуществляться для систем раствор—пар в тех случаях, когда при движении от концов изотермы-изобары к вершине треугольника, отвечающей общему компоненту, давление пара возрастает, а температура кипения убывает, и для систем раствор—твердая фаза в тех случаях, когда при движении в указанном направлении температура плавления возрастает.

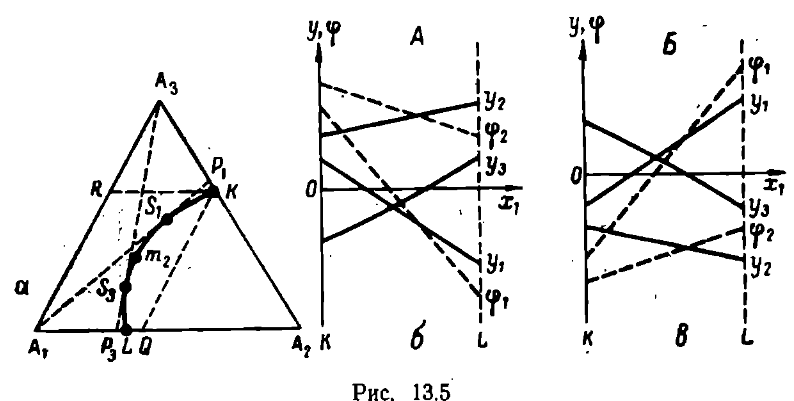


Рис. 13.5

Следует отметить, что если в обеих фазах содержится по три компонента, то возможны оба варианта краевых условий *А* и *Б*. Легко заметить, что если в фазе, сосуществующей с жидкой фазой, содержится один или два компонента, то может осуществляться лишь один из вариантов краевых условий.

Изотермы-изобары, концы которых расположены на одной и той же стороне концентрационного треугольника

Рассмотрим теперь изотермы-изобары, концы которых расположены, например, на стороне A_2A_3 (рис. 13.6). Существование таких изотерм-изобар связано с наличием точки экстремума давления и температуры сосуществования фаз в бинарной системе $A_2 + A_3$ — точки *M*.

Согласно первому закону Коновалова, распределение компонентов A_2 и A_3 между сосуществующими фазами в точках *K* и *L* противоположное. Ранее было показано, что в этих точках должны выполняться неравенства (13,61). Поэтому краевые условия на концах изотермы-изобары *KL* имеют следующий вид.

А. Для бинарных систем раствор (1) — пар (2), имеющих максимум давления пара и минимум температуры кипения, и

для бинарных систем раствор (1) — твердая фаза (2), имеющих максимум температуры сосуществования,

$$\left.\begin{array}{l}\left(x_2^{(2)}\right)_K > \left(x_2^{(1)}\right)_K \\ \left(x_2^{(2)}\right)_L < \left(x_2^{(1)}\right)_L\end{array}\right\} \qquad (13{,}67)$$

и

$$\left.\begin{array}{l}\left(y_2^{(1)}\right)_K > 0, \\ \left(y_3^{(1)}\right)_K < 0;\end{array}\right\} \left.\begin{array}{l}\left(y_2^{(1)}\right)_L < 0, \\ \left(y_3^{(1)}\right)_L > 0.\end{array}\right\} \qquad (13{,}68)$$

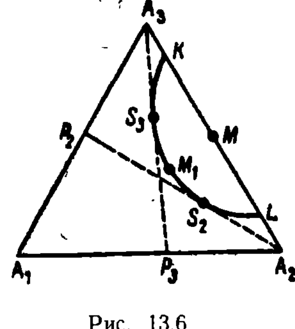


Рис. 13.6

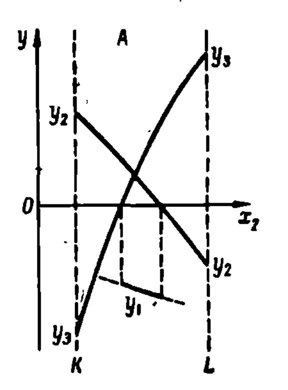
Б. Для бинарных систем раствор (1) — пар (2), имеющих минимум давления пара и максимум температуры кипения, и для бинарных систем раствор (1) — твердая фаза (2), имеющих минимум температуры сосуществования,

$$\left.\begin{array}{l}\left(x_2^{(2)}\right)_K < \left(x_2^{(1)}\right)_K, \\ \left(x_2^{(2)}\right)_L > \left(x_2^{(1)}\right)_L\end{array}\right\} \qquad (13{,}69)$$

и

$$\left.\begin{array}{l}\left(y_2^{(1)}\right)_K < 0, \\ \left(y_3^{(1)}\right)_K > 0;\end{array}\right\} \quad \left.\begin{array}{l}\left(y_2^{(1)}\right)_L > 0, \\ \left(y_3^{(1)}\right)_L < 0.\end{array}\right\} \qquad (13{,}70)$$

На рис. 13.7 краевые условия (13,68) и (13,70) изображены графически.



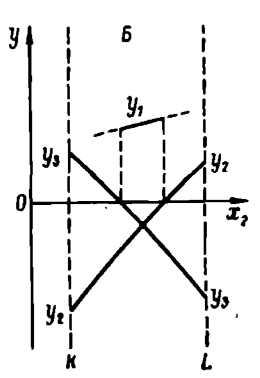


Рис. 13.7

Отметим, что в случае варианта *А* невозможно пересечение y_2- и y_3-кривой в области отрицательных значений, а в случае варианта *Б* невозможно пересечение указанных кривых в области положительных значений, поскольку молярная доля x_1 не может иметь минимума при однократном прохождении фазовых эффектов через нулевые значения. Поэтому на осно-

вании формул (13,46) и (13,47) приходим к выводу, что на участке S_2S_3 изотермы-изобары KL (рис. 13.6) фазовый эффект y_1 в случае варианта A отрицателен, а в случае варианта $Б$ — положителен. Однако концы y_1-кривой могут располагаться в любой области значений.

Изотермы-изобары рассматриваемого типа могут встречаться и тогда, когда компонент A_1 не содержится во второй фазе (пар или твердая фаза). В этом случае условие устойчивости для жидкой фазы имеет вид

$$x_2^{(2)} y_2^{(1)} + x_3^{(2)} y_3^{(1)} > 0. \tag{13,71}$$

Отсюда следует, что фазовые эффекты компонентов A_2 и A_3, образующих бинарную систему, не могут быть отрицательными. Поэтому вариант краевых условий $Б$ для данного случая невозможен.

Замкнутые изотермы-изобары

Замкнутые изотермы-изобары встречаются тогда, когда тройная система имеет экстремум давления и температуры сосуществования фаз.

Для анализа формы замкнутой изотермы-изобары удобно разбить последнюю на две части, разделенные точками касания секущих, выходящих из какой-нибудь вершины концентрационного треугольника.

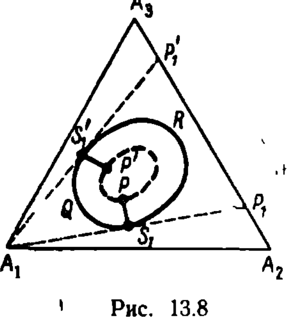


Рис. 13.8

На рис. 13.8 замкнутая изотерма-изобара в переменных состава первой фазы разбита на две части S_1QS_1' и S_1RS_1', где S_1 и S_1' — точки касания секущих, выходящих из вершины треугольника A_1.

Так как в точках S_1 и S_1' выполняется условие

$$y_1^{(1)} = 0,$$

то для них справедливо

$$\left.\begin{aligned} x_2^{(1)} y_2^{(1)} + x_3^{(1)} y_3^{(1)} &= 0, \\ x_2^{(2)} y_2^{(1)} + x_3^{(2)} y_3^{(1)} &> 0. \end{aligned}\right\} \tag{13,72}$$

Отсюда находим

$$\left.\begin{aligned} \begin{vmatrix} x_2^{(1)} & x_3^{(1)} \\ x_2^{(2)} & x_3^{(2)} \end{vmatrix} y_2^{(1)} &< 0, \\ \begin{vmatrix} x_2^{(1)} & x_3^{(1)} \\ x_2^{(2)} & x_3^{(2)} \end{vmatrix} y_3^{(1)} &> 0. \end{aligned}\right\} \tag{13,73}$$

Согласно неравенствам (13,73), фазовые эффекты $y_2^{(1)}$ и $y_3^{(1)}$ в точках S_1 и S_1' имеют различные знаки. Знак определителя, стоящего в этих неравенствах, зависит от типа экстремума давления и температуры сосуществования фаз и от того, к какой точке (S_1 или S_1') он относится.

В случае систем раствор (1) — пар (2), имеющих максимум давления пара и минимум температуры кипения, и систем раствор (1) — твердая фаза (2), имеющих максимум температуры сосуществования, изотерма-изобара в переменных состава жидкой фазы будет заключать внутри себя соответствующую изотерму-изобару в переменных состава другой фазы. (См., например, замкнутую кривую, показанную пунктиром на рис. 13.9).

Согласно неравенству (13,73), в точках S_1 и S_1' должны выполняться следующие условия.

А. Для тройных систем раствор (1) — пар (2), имеющих максимум давления пара и минимум температуры кипения, и для тройных систем жидкая фаза (1) — твердая фаза (2), имеющих минимум давления и максимум температуры сосуществования,

$$\left.\begin{vmatrix} x_2^{(1)} x_3^{(1)} \\ x_2^{(2)} x_3^{(2)} \end{vmatrix}\right|_{S_1} > 0, \qquad \left.\begin{vmatrix} x_2^{(1)} x_3^{(1)} \\ x_2^{(2)} x_3^{(2)} \end{vmatrix}\right|_{S_1'} < 0 \tag{13,74}$$

и

$$\left.\begin{aligned} (y_1^{(1)})_{S_1} &= 0, \\ (y_2^{(1)})_{S_1} &< 0, \\ (y_3^{(1)})_{S_1} &> 0; \end{aligned}\right\} \qquad \left.\begin{aligned} (y_1^{(1)})_{S_1'} &= 0, \\ (y_2^{(1)})_{S_1'} &> 0, \\ (y_3^{(1)})_{S_1'} &< 0. \end{aligned}\right\} \tag{13,75}$$

Б. Для тройных систем раствор (1) — пар (2), имеющих минимум давления пара и максимум температуры кипения, и для тройных систем раствор (1) — твердая фаза (2), имеющих минимум температуры,

$$\left.\begin{vmatrix} x_2^{(1)} x_3^{(1)} \\ x_2^{(2)} x_3^{(2)} \end{vmatrix}\right|_{S_1} < 0, \qquad \left.\begin{vmatrix} x_2^{(1)} x_3^{(1)} \\ x_2^{(2)} x_3^{(2)} \end{vmatrix}\right|_{S_1'} > 0 \tag{13,76}$$

и

$$
\left.\begin{array}{l}
(y_1^{(1)})_{s_1}=0, \\
(y_2^{(1)})_{s_1}>0, \\
(y_3^{(1)})_{s_1}<0;
\end{array}\right| \quad
\left.\begin{array}{l}
(y_1^{(1)})_{s_1'}=0, \\
(y_2^{(1)})_{s_1'}<0, \\
(y_3^{(1)})_{s_1'}>0.
\end{array}\right\} \tag{13,77}
$$

В заключение отметим, что установленная связь между формой изотерм-изобар и сочетанием фазовых эффектов и выведенные правила относительно этой связи могут быть распространены на изотермы растворимости систем раствор — твердая фаза и жидкость — жидкость, находящихся под собственным давлением. Ниже этот вопрос будет рассмотрен особо.

§ 6. Некоторые правила о расположении иод для системы раствор—пар

Выведем правила относительно расположения нод, соединяющих точки составов сосуществующих раствора и пара. При этом предположим, что пар достаточно точно подчиняется законам смесей идеальных газов.

Тогда химические потенциалы компонентов пара будут выражаться по формуле

$$
\mu_i^{(2)}=\mu_i^0(P,\ T)+RT\ln x_i^{(2)}. \tag{13,78}
$$

Следовательно, для фазовых эффектов в паре будет справедливо

$$
y_i^{(2)}=\left(\frac{d\mu_i^{(2)}}{dm^{(1)}}\right)_{P,\ T}=RT\left(\frac{d\ln x_i^{(2)}}{dm^{(1)}}\right)_{P,\ T}. \tag{13,79}
$$

Рассмотрим два случая.

1. Молярная доля i-го компонента на изотерме-изобаре пара проходит через экстремум.

Предположим, что на изотерме-изобаре пара проходит через экстремум молярная доля 2-го компонента $(x_2^{(2)})$. Тогда, согласно ранее доказанной теореме, в точке экстремума должно выполняться условие

$$
y_1^{(2)}=y_3^{(2)}.
$$

Согласно выражению (13,79), это условие можно записать следующим образом:

$$
\left(\frac{d\ln\frac{x_1^{(2)}}{x_3^{(2)}}}{dm^{(1)}}\right)_{P,\ T}=0. \tag{13,80}
$$

Как известно, дифференцирование по $m^{(1)}$ отвечает изменению состава пара в результате фазового процесса, иначе говоря, изменению состава пара по ноде. Поэтому условие (13,80) говорит о том, что в точке экстремума $x_2^{(2)}$ изменение состава пара по ноде не сказывается на величине отношения молярных долей двух других компонентов. Это возможно только тогда, когда нода, выходящая из точки экстремума молярной доли 2-го компонента, совпадает по направлению с секущей, выходящей из вершины концентрационного треугольника A_2.

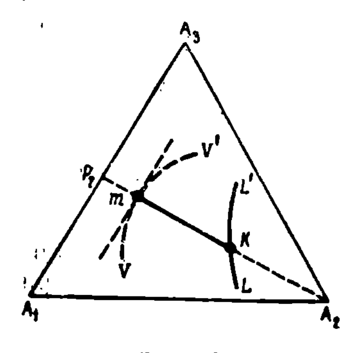


Рис. 13.9

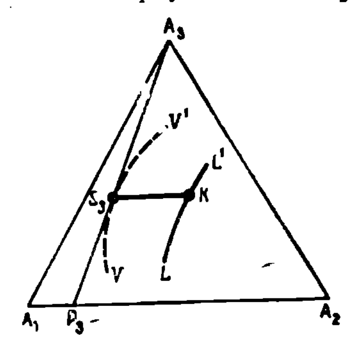


Рис. 13.10

На рис. 13.9 изображены изотермы-изобары раствора LL' и пара VV'. В точке m молярная доля $x_2^{(2)}$ имеет минимум. Согласно условию (13,80), нода Km должна совпадать с секущей A_2P_2, выходящей из вершины A_2.

Таким образом, можно сформулировать следующее правило:

если молярная доля компонента A_i *в паре при заданных значениях давления и температуры имеет экстремум, то нода совпадает с секущей, выходящей из вершины концентрационного треугольника* A_i.

Поскольку выражение (13,79) после замены верхнего индекса (2) на (1) справедливо и для идеального раствора, то сформулированное правило справедливо и для идеального раствора.

2. Секущая, выходящая из вершины треугольника составов A_i, касается изотермы-изобары пара.

Ранее было показано, что в этом случае в точке касания секущей к изотерме-изобаре фазовый эффект компонента A_i должен быть равен нулю.

Поэтому в точке касания секущей, выходящей из вершины A_i, к изотерме-изобаре пара, согласно равенству (13,79), должно выполняться условие

$$\left(\frac{d \ln x_i^{(2)}}{dm^{(1)}}\right)_{P,\,T} = 0. \qquad (13,81)$$

Это условие указывает на то, что при движении по ноде, выходящей из точки касания секущей, молярная доля i-го компонента не изменяется. Следовательно, указанная нода параллельна стороне концентрационного треугольника, противолежащей вершине A_i.

На рис. 13.10 изображены изотермы-изобары раствора LL' и пара VV'. В точке S_3 секущая, выходящая из вершины A_3, касается изотермы-изобары пара. Согласно доказанному, нода S_3K должна быть параллельна стороне треугольника A_1A_2.

Следовательно, справедливо следующее правило:

нода, выходящая из точки касания секущей к изотерме-изобаре пара, параллельна стороне треугольника составов, противолежащей вершине, из которой выходит секущая.

Подчеркнем, что, согласно выводу, эти правила строго выполняются тогда, когда пар идеален.

Эти же правила были выведены иным путем Сусаревым [80].

О ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ

Целью настоящей главы является обсуждение в общем виде термодинамических закономерностей, которым подчиняются многокомпонентные двухфазные системы, когда концентрации некоторых компонентов очень малы. В предыдущей главе этот вопрос был рассмотрен лишь для трехкомпонентных систем.

Такие закономерности количественно справедливы, строго говоря, лишь для бесконечно малых областей составов, однако концентрационные области их качественного выполнения имеют конечные размеры. Поэтому они представляют существенный интерес для общей термодинамической теории многокомпонентных систем [81].

§ 1. Вывод предельного уравнения

Обобщенное дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса можно записать следующим образом:

$$V^{(12)}dP=\frac{Q^{(12)}}{T}dT+\sum_{l=1}^{n-1}\varphi_i dx_l^{(1)}, \tag{14,1}$$

где

$$\varphi_i=\sum_{k=1}^{n-1}\zeta_{ik}^{(1)}\left(x_k^{(2)}-x_k^{(1)}\right). \tag{14,2}$$

Преобразуем уравнение (14,1) для случая, когда молярные доли первых j компонентов стремятся к нулю:

$$\begin{aligned} x_1^{(1)} &\to 0,\\ x_2^{(1)} &\to 0,\\ &\dots\\ x_j^{(1)} &\to 0, \end{aligned} \tag{14,3}$$

а молярные доли остальных $n-j$ компонентов — к конечным значениям.

С помощью уравнения (8,8) легко показать, что для вторых производных термодинамического потенциала Гиббса $\zeta_{ik}^{(1)}$ и $\zeta_{kk}^{(1)}$ справедливо

$$\zeta_{ik}^{(1)} \equiv \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_i \partial x_k}\right)^{(1)} = \alpha_{ik} + \frac{RT}{x_n^{(1)}}, \tag{14,4}$$

$$\zeta_{kk}^{(1)} \equiv \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_k^2}\right)^{(1)} = \alpha_{kk} + RT \cdot \frac{1 - \sum\limits_{i \neq k}^{n-1}}{x_k^{(1)} x_n^{(1)}}, \tag{14,5}$$

где α_{ik} и α_{kk} являются неидеальными слагаемыми и зависят от состава, давления и температуры.

Можно показать, что предел произведения $\alpha_{kk} x_k^{(1)}$ при $x_k^{(1)} \to 0$ всегда равен нулю, несмотря на то, что в случае растворов электролитов величина α_{kk} при $x_k \to 0$ стремится к бесконечности.

Как известно [82, 83], для неэлектролитов выполняется условие $\frac{\partial \ln f_k}{\partial x_k} \to 0$ при $x_k \to 0$, а для электролитов—условие $\frac{\partial \ln f_k}{\partial x_k} \to -\infty$ при $x_k \to 0$. Поэтому очевидно, что для растворов неэлектролитов, в которых действуют близкодействующие силы, предельное значение произведения $\alpha_{kk} x_k^{(1)}$ равно нулю. Для растворов электролитов, в которых действуют дальнодействующие силы, справедливы соотношения вида

$$\ln f_k = a x_k^n + b x_k + c x_k^2 + \ldots,$$

где n заключено между нулем и единицей. Отсюда видно, что производная $\frac{\partial \ln f_k}{\partial x_k}$ при $x_k \to 0$ принимает бесконечно большое значение, но произведение $\frac{\partial \ln f_k}{\partial x_k} x_k$ принимает нулевое значение, а следовательно, принимает нулевое значение и произведение $\alpha_{kk} x_k$.

Как видно из тождества (14.4), производные $\zeta_{ik}^{(1)}$ при условии (14,3) имеют конечные значения. Согласно (14,5), для производных $\zeta_{kk}^{(1)}$ справедливо:

$$\begin{aligned} &\text{при } x_k^{(1)} \to 0 \quad \zeta_{kk}^{(1)} \to +\infty, \\ &\text{при } x_{i \neq k}^{(1)} \to 0 \quad \zeta_{kk}^{(1)} \neq +\infty. \end{aligned} \tag{14,6}$$

Однако предельное значение произведения $\zeta_{kk}^{(1)} x_k^{(1)}$ является конечным и, согласно тождеству (14,5), равно

$$\left(\zeta_{kk}^{(1)} x_k^{(1)}\right)_{x_k^{(1)} = 0} = RT. \tag{14,7}$$

Введем величины

$$K_i^{(j+1, \ldots, n)} = \left(\frac{x_i^{(2)}}{x_i^{(1)}} \right)_{x_1 = x_2 = \ldots = x_j = 0}, \qquad (14,8)$$

где i принимает значения от 1 до j.

Величина $K_i^{(j+1, \ldots, n)}$ является предельным значением коэффициента распределения i-го компонента ($x_i \to 0$) между двумя фазами системы, состоящей из ($j+1$)-, ($j+2$)-, ..., n-го компонентов. На последнее обстоятельство указывают верхние индексы ($j+1, \ldots, n$).

Предельные значения коэффициентов распределения $K_i^{(j+1, \ldots, n)}$ являются функциями состояния и не зависят от способа изменения состава при достижении предела. Они зависят от давления, температуры и состава сложного растворителя, образованного ($j+1$)-, ($j+2$)-, ..., n-м компонентами. Их численные значения зависят от природы распределяемого i-го вещества и сложного растворителя.

То, что значение коэффициента распределения $K_i^{(j+1, \ldots, n)}$ не зависит от способа изменения состава при достижении предела, можно доказать следующим образом. По определению,

$$K_i^{(j+1, \ldots, n)} = \lim \left(\frac{x_i^{(2)}}{x_i^{(1)}} \right) \qquad (14,9)$$

при $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \ldots, x_j^{(1)} \to 0$ и $x_{j+1}^{(1)} \to x_{j+1}^0$, $x_{j+2}^{(1)} \to x_{j+2}^0, \ldots, x_{n-1}^{(1)} \to x_{n-1}^0$ и в предположении, что, согласно избранному способу изменения состава (обозначим его буквой a), все молярные доли являются функциями независимо изменяющейся молярной доли $x_i^{(1)}$. Тогда, согласно правилу Лопиталя,

$$K_i^{(j+1, \ldots, n)} = \left(\frac{\partial x_i^{(2)}}{\partial x_i^{(1)}} \right)^0_{x_{k \neq i}^{(1)}} + \sum_{k \neq i}^{n-1} \left(\frac{\partial x_i^{(2)}}{\partial x_k^{(1)}} \right)^0_{x_{l \neq i \neq k}^{(1)}} \left(\frac{dx_k^{(1)}}{dx_i^{(1)}} \right)^0_a,$$

где верхний индекс 0 указывает на то, что берутся предельные значения величин. Легко заметить, что все частные производные $\left(\frac{\partial x_i^{(2)}}{\partial x_k^{(1)}} \right)^0_{x_{l \neq i \neq k}^{(1)}}$ равны нулю, поскольку они берутся при условии $x_i^{(1)} = 0$ и, следовательно, $x_i^{(2)}$ тождественно равно нулю.

Таким образом, справедливо

$$K_i^{(j+1, \ldots, n)} = \left(\frac{\partial x_i^{(2)}}{\partial x_i^{(1)}} \right)^0_{x_{k \neq i}^{(1)}} \qquad (14,10)$$

и, следовательно, действительно предельное значение коэффициента распределения не зависит от способа достижения предельного состояния.

Множители φ_i в равенстве (14,1) можно записать следующим образом:

$$\varphi_i = \sum_{k=1}^{j} \zeta_{ik}^{(1)} x_k^{(1)} \left(\frac{x_k^{(2)}}{x_k^{(1)}} - 1 \right) + \sum_{k=j+1}^{n-1} \zeta_{ik}^{(1)} \left(x_k^{(2)} - x_k^{(1)} \right). \quad (14,11)$$

Отсюда видно, что при условии (14,3) множители φ_i, согласно выражениям (14,6)—(14,7), принимают вид:

для $1 \leqslant i \leqslant j$

$$\varphi_i = RT\left(K_i^{(j+1, \dots, n)} - 1 \right) + \sum_{k=j+1}^{n-1} \zeta_{ik}^{(1)} \left(x_k^{(2)} - x_k^{(1)} \right), \quad (14,12)$$

для $j+1 \leqslant i \leqslant n-1$

$$\varphi_i = \sum_{k=j+1}^{n-1} \zeta_{ik}^{(1)} \left(x_k^{(2)} - x_k^{(1)} \right). \quad (14,13)$$

Следовательно, уравнение (14,1) при условии (14,3) принимает вид

$$\sum_{i=1}^{j} \left[RT\left(K_i^{(j+1, \dots, n)} - 1 \right) + \sum_{k=j+1}^{n-1} \zeta_{ik}^{(1)} \left(x_k^{(2)} - x_k^{(1)} \right) \right] dx_i^{(1)} +$$

$$+ \sum_{i=j+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^{n-1} \zeta_{ik}^{(1)} \left(x_k^{(2)} - x_k^{(1)} \right) dx_i^{(1)} + \frac{Q^{(12)}}{T} dT = V^{(12)} dP. \quad (14,14)$$

Первое слагаемое, стоящее в левой части уравнения (14,14), отвечает компонентам, концентрации которых бесконечно малы, а вторые слагаемые — компонентам, концентрации которых конечны. Выведенное уравнение выражает условие равновесия между двумя n-компонентными фазами, когда концентрации 1-, 2-,..., j-го компонентов малы, а концентрации ($j+1$)-, ($j+2$)-,..., n-го компонентов конечны. Оно, следовательно, является предельным уравнением, которое позволяет обсудить различные предельные закономерности, устанавливающие связь между изменениями давления, температуры и состава.

Как известно, состав n-компонентной смеси может быть изображен точкой ($n-1$)-мерного симплекса (треугольника, тетраэдра и т. д.) с n вершинами, отвечающими чистым компонентам.

Условие (14,3) в зависимости от значения j выполняется для окрестности вершины, ребра или граней симплекса составов.

Из выражения (14,14) при $n-j-1=0$ вытекает уравнение для окрестности вершины; при $n-j-1=1$ получаем предельное уравнение для окрестности ребра. Если же $n-j-1 \geqslant 2$, то уравнение (14,14) будет справедливо для окрестности грани симплекса, имеющей $n-j-1$ измерений и отвечающей

$(n-j)$-компонентной системе, в состав которой входят $(j+1)$-, $(j+2)$-, ..., n-й компоненты.

Как предельное уравнение оно является строгим и справедливо для двухфазных систем любого типа (жидкость—пар, жидкость — твердая фаза и т. д.).

Ниже будут рассмотрены некоторые следствия, вытекающие из предельного уравнения (14,14).

В общем виде его исследовать невозможно, но для некоторых частных случаев, представляющих большой интерес, оно приводит к важным следствиям.

§ 2. Предельные закономерности для окрестностей вершин симплекса составов

Для окрестности вершины симплекса A_n индекс j принимает значения 1, 2, ..., $n-1$. Поэтому условия (14,3) для вершины симплекса A_n следует записать так:

$$\begin{gathered} x_1^{(1)} \to 0, \\ x_2^{(1)} \to 0, \\ \cdots \\ x_{n-1}^{(1)} \to 0. \end{gathered} \tag{14,15}$$

Предельное уравнение (14,14) при этом условии принимает вид

$$RT\sum_{i=1}^{n-1}(K_i^{(n)}-1)\,dx_i^{(1)}+\frac{Q^{(12)}}{T}dT=V^{(12)}dP. \tag{14,16}$$

Здесь $K_i^{(n)}$ — предельное значение коэффициента распределения i-го компонента между 1-й и 2-й фазами, образованными чистым n-м веществом:

$$K_i^{(n)}\equiv\left(\frac{x_i^{(2)}}{x_i^{(1)}}\right)_{x_1=x_2=\ldots=x_{n-1}=0}. \tag{14,17}$$

При $j=n-1$, согласно формулам (14,15), (8,52) и (8,53), множители $V^{(12)}$ и $Q^{(12)}$ принимают вид

$$V^{(12)}=V^{(2)}-V^{(1)}, \tag{14,18}$$

$$Q^{(12)}=T(\eta^{(2)}-\eta^{(1)}), \tag{14,19}$$

где $V^{(1)}$ и $V^{(2)}$, $\eta^{(1)}$ и $\eta^{(2)}$ — молярные объемы и энтропии первой и второй фаз, образованных n-м компонентом.

Таким образом, в рассматриваемом случае величины $V^{(12)}$ и $Q^{(12)}$ относятся к фазовому переходу чистого n-го компонента. Ниже под первой фазой будет подразумеваться раствор, а под второй фазой — пар или твердая фаза. Поэтому, согласно формулам (14,18) и (14,19), $V^{(12)}$ и $Q^{(12)}$ характеризуют процесс

испарения в случае систем раствор (1) — пар (2) или процесс кристаллизации в случае систем раствор (1) — твердая фаза (2).

Для процесса испарения должно выполняться условие

$$V^{(12)} > 0, \quad Q^{(12)} > 0, \tag{14,20}$$

а для процесса кристаллизации

$$Q^{(12)} < 0. \tag{14,21}$$

Уравнение (14,16) позволяет обсудить вопрос о форме поверхностей давления и температуры сосуществования двух фаз, а также изотермо-изобарических кривых, поверхностей и других многообразий составов в окрестности вершины A_n. Разумеется, следствия, полученные из этого уравнения для вершины симплекса A_n, будут справедливы и для любой другой вершины.

О форме многообразий давления и температуры сосуществования фаз

Согласно уравнению (14,16), справедливо

$$\left(\frac{dP}{dx_i^{(1)}}\right)_{T,\, x_{k \neq i}} = \left(K_i^{(n)} - 1\right) \cdot \frac{RT}{V^{(12)}}, \tag{14,22}$$

$$\left(\frac{dT}{dx_i^{(1)}}\right)_{P,\, x_{k \neq i}} = -\left(K_i^{(n)} - 1\right) \cdot \frac{RT^2}{Q^{(12)}}, \tag{14,23}$$

где $i = 1, 2, \ldots, n-1$.

Производные берутся при постоянстве всех независимо изменяющихся молярных долей, кроме i-й. Поэтому они описывают влияние изменения состава на давление и температуру сосуществования двух фаз при движении из вершины симплекса по соответствующим его ребрам. Иначе говоря, они характеризуют начальный ход кривых давления и температуры для бинарных систем $A_i + A_n$, когда концентрация i-го компонента мала.

Совершенно очевидно, что формулы (14,22) и (14,23) качественно описывают влияние изменения состава на температуру и давление сосуществования двух n-компонентных фаз по линиям, расположенным внутри симплекса в непосредственной близости от вершины A_n и параллельным соответствующим ребрам.

Для того чтобы вопрос относительно влияния изменения состава при выходе из вершины внутрь симплекса на давление и температуру сосуществования двух n-компонентных фаз обсудить строго количественно, рассмотрим изменение состава

системы по лучам, выходящим из вершины A_n симплекса составов.

К семейству этих лучей принадлежат все ребра симплекса, пересекающиеся к вершине A_n, а также все лучи на гранях с общей вершиной A_n.

Уравнениями указанного семейства лучей являются

$$\frac{x_2^{(1)}}{x_1^{(1)}} = C_1, \quad \frac{x_3^{(1)}}{x_2^{(1)}} = C_2, \ \ldots, \ \frac{x_{n-1}^{(1)}}{x_{n-2}^{(1)}} = C_{n-2}, \qquad (14,24)$$

где C_1, C_2, ..., C_{n-2} — параметры, путем варьирования которых можно получить уравнение любого луча, принадлежащего к рассматриваемому семейству.

Преобразуем теперь обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса (14,1) для рассматриваемого способа изменения состава.

Запишем уравнения семейства лучей в дифференциальной форме:

$$\left.\begin{aligned} dx_2^{(1)} &= C_1 dx_1^{(1)}, \\ dx_3^{(1)} &= C_2 dx_2^{(1)}, \\ &\ldots\ldots\ldots \\ dx_{n-1}^{(1)} &= C_{n-2} dx_{n-2}. \end{aligned}\right\} \qquad (14,25)$$

Как видно из (14,25), можно все дифференциалы $dx_2^{(1)}$, $dx_3^{(1)}$, ..., $dx_{n-1}^{(1)}$ выразить через $dx_1^{(1)}$:

$$\left.\begin{aligned} dx_2^{(1)} &= C_1 dx_1^{(1)}, \\ dx_3^{(1)} &= C_1 C_2 dx_1^{(1)}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ dx_{n-1}^{(1)} &= C_1 C_2 \ldots C_{n-2} dx_1^{(1)}. \end{aligned}\right\} \qquad (14,26)$$

Если в уравнении (14,1) дифференциалы $dx_2^{(1)}$, $dx_3^{(1)}$, ..., $dx_{n-1}^{(1)}$ с помощью системы уравнений (14,26) выразить через $dx_1^{(1)}$ и взять предельные значения φ_1, φ_2, ..., φ_{n-1} при условии (14,15), то получим

$$RT\left[(K_1^{(n)} - 1) + C_1(K_2^{(n)} - 1) + C_1 C_2 (K_3^{(n)} - 1) + \ldots + \right.$$
$$\left. + C_1 C_2 \ldots C_{n-2}(K_{n-1}^{(n)} - 1)\right] dx_1^{(1)} + \frac{Q^{(12)}}{T} dT = V^{(12)} dP. \qquad (14,27)$$

Полученное предельное уравнение устанавливает связь между изменениями состава, давления и температуры n-компонентной системы при движении из вершины A_n внутрь симплекса составов по лучам, выходящим из указанной вершины.

Для краткости введем обозначение:

$$B \equiv (K_1^{(n)} - 1) + C_1(K_2^{(n)} - 1) +$$
$$+ C_1 C_2 (K_3^{(n)} - 1) + \ldots + C_1 C_2 \ldots C_{n-2}(K_{n-1}^{(n)} - 1). \qquad (14,28)$$

Тогда, согласно уравнению (14,27), имеем

$$\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\,C_1,\,\ldots,\,C_{n-2}} = B\,\frac{RT}{V^{(12)}}, \tag{14,29}$$

$$\left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,C_1,\,\ldots,\,C_{n-2}} = -B\,\frac{RT^2}{Q^{(12)}}. \tag{14,30}$$

Эти производные описывают влияние изменения состава на давление и температуру сосуществования двух n-компонентных фаз при движении из вершины A_n внутрь симплекса по лучам.

Из уравнений (14,22), (14,23), (14,29) и (14,30) видно, что *начальный ход многообразий давления и температуры вблизи от вершины определяется величинами коэффициентов распределения и их соотношением, а также знаками объемного и теплового эффектов.*

Таким образом, начальный ход указанных многообразий зависит от характера распределения вводимых компонентов между фазами, состоящими из n-го компонента. Под вводимыми компонентами подразумеваются 1, 2, ..., $(n-1)$-й компоненты, содержание которых мало и которые необходимо ввести в систему, чтобы из вершины войти внутрь симплекса составов.

Как показывают формулы (14,22) и (14,23), (14,29) и (14,30), при рассмотрении начального хода многообразий давления и температуры в окрестности вершин симплекса составов необходимо различать три случая.

1. Первая фаза (раствор) по сравнению со второй фазой (паром или твердой фазой) обогащается всеми вводимыми компонентами.

В этом случае должно выполняться условие

$$K_i^{(n)} < 1, \tag{14,31}$$

где $i = 1, 2, \ldots, n-1$.

Тогда для систем раствор (1) — пар (2), согласно выражениям (14,20) и (14,22), (14,23) и (14,31), все производные $\left(\frac{dP}{dx_i^{(1)}}\right)_{T,\,x_{k\neq i}}$ отрицательны, а все производные $\left(\frac{dT}{dx_i^{(1)}}\right)_{P,\,x_{k\neq i}}$ положительны.

Так как параметры $C_1, C_2, \ldots, C_{n-2}$ являются положительными величинами, то, согласно формуле (14,28), множитель B в уравнениях (14,29) и (14,30) при условии (14,31) отрицателен. Поэтому в случае систем раствор (1) — пар (2) производная $\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\,C_1,\,\ldots,\,C_{n-2}}$ отрицательна, а производная $\left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,C_1,\,\ldots,\,C_{n-2}}$ положительна.

Таким образом, *если раствор по сравнению с паром обогащается всеми вводимыми компонентами, то для окре-*

стности вершины при выходе внутрь симплекса составов поверхность давления является нисходящей, а поверхность температуры кипения — восходящей. В частности, такой ход многообразий давления и температуры сосуществования раствора и пара наблюдается тогда, когда все вводимые компоненты нелетучи ($K_1^{(n)} = K_2^{(n)} = \ldots = K_{n-1}^{(n)} = 0$). В этом случае производные (14,20) и (14,21) будут выражаться по формулам [84]

$$\left(\frac{dP}{dx_i^{(1)}}\right)_{T,\, x_{h \neq i}} = -\frac{RT}{V^{(12)}}, \tag{14,32}$$

$$\left(\frac{dT}{dx_i^{(1)}}\right)_{P,\, x_{h \neq i}} = \frac{RT^2}{Q^{(12)}}, \tag{14,33}$$

а производные (14,29) и (14,30) по формулам

$$\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\, C_1, \ldots, C_{n-2}} = -\frac{1 - x_n^{(1)}}{x_1^{(1)}} \cdot \frac{RT}{V^{(12)}}, \tag{14,34}$$

$$\left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\, C_1, \ldots, C_{n-2}} = \frac{1 - x_n^{(1)}}{x_1^{(1)}} \cdot \frac{RT^2}{Q^{(12)}}, \tag{14,35}$$

так как B принимает следующее значение:

$$B = -1 - C_1 - C_1C_2 - \ldots - C_1C_2 \ldots C_{n-2} = -\frac{1 - x_n^{(1)}}{x_1^{(1)}}. \tag{14,36}$$

Здесь значения $x_1^{(1)}$ и $x_n^{(1)}$ могут быть взяты для любой точки луча, по которому изменяется состав при движении из вершины внутрь симплекса. Для различных лучей рассматриваемого семейства множитель B имеет различные значения.

В случае систем раствор (1) — твердая фаза (2) поверхность температуры плавления, согласно формулам (14,21), (14,23) и (14,30), должна быть нисходящей. В частности, это будет иметь место, когда вводимые компоненты не образуют с n-м компонентом твердых растворов.

Как видно из (14,32) — (14,35), изменения давления и температуры при введении компонентов, не переходящих во 2-ю фазу, не зависят от их природы и целиком и полностью определяются природой n-го компонента.

2. Вторая фаза (парообразная или твердая) по сравнению с первой фазой (раствором) обогащается всеми вводимыми компонентами.

Следовательно, выполняется условие

$$K_i^{(n)} > 1, \tag{14,37}$$

где $i = 1, 2, \ldots, n-1$.

Этот случай противоположен предыдущему.

Если пар богаче, чем раствор, всеми вводимыми компонентами, то для окрестности вершины при выходе внутрь

симплекса составов поверхность давления пара является восходящей, а поверхность температуры кипения — нисходящей.

Если твердая фаза богаче, чем раствор, всеми вводимыми компонентами, то поверхность температуры плавления будет восходящей.

3. Первая фаза по сравнению со второй обогащается одними и обедняется другими вводимыми компонентами.

Для тех компонентов, которыми первая фаза обогащается, будет выполняться условие (14,31), а для остальных компонентов — условие (14,37). Производные (14,22), (14,23), (14,29) и (14,30) для этих двух групп вводимых компонентов будут иметь противоположные знаки. Это обстоятельство указывает на то, что в рассматриваемом случае участки поверхностей давления и температуры сосуществования двух фаз, отвечающие окрестности вершины, состоят из двух частей — нисходящей и восходящей. Таким образом, *если жидкая фаза одними вводимыми компонентами обогащается, а другими обедняется, то в зависимости от способа изменения состава (от направления движения из вершины внутрь симплекса составов) давление и температура системы могут как уменьшаться, так и возрастать.*

В предыдущей главе этот случай был рассмотрен на примере трехкомпонентных систем. Граница между нисходящей и восходящей частями многообразий давления и температуры дается условием $B=0$.

О форме изотермо-изобарических многообразий составов

Для изотермо-изобарических условий уравнение (14,16) принимает вид

$$\sum_{i=1}^{n-1} \left(K_i^{(n)} - 1\right) dx_i^{(1)} = 0. \qquad (14,38)$$

При $n=3$ из формулы (14,38) получаем предельное уравнение изотермо-изобарических кривых составов для тройных систем

$$\left(K_1^{(3)} - 1\right) dx_1^{(1)} + \left(K_2^{(3)} - 1\right) dx_2^{(1)} = 0, \qquad (14,39)$$

при $n=4$ — предельное уравнение для изотермо-изобарических поверхностей составов для четверных систем

$$\left(K_1^{(4)} - 1\right) dx_1^{(1)} + \left(K_2^{(4)} - 1\right) dx_2^{(1)} + \left(K_3^{(4)} - 1\right) dx_3^{(1)} = 0 \qquad (14,40)$$

и т. д.

Как уже отмечалось, $K_i^{(n)}$ является предельным значением коэффициента распределения i-го компонента между фазами, образованными чистым n-м компонентом. Поэтому $K_i^{(n)}$ не

зависит от состава, но зависит от давления и температуры. Его величина определяется природой i-го и n-го компонентов.

Таким образом, специфика компонентов, образующих систему, учитывается в предельных уравнениях с помощью предельных значений коэффициентов распределения.

Поскольку все $K_i^{(n)}$ не зависят от состава, то уравнение (14,38) является дифференциальным уравнением линейных многообразий (прямых, плоскостей и т. д.).

Отсюда существенный вывод: *вблизи от вершин симплекса составов изотермо-изобарические многообразия составов (линии, поверхности и т. д.) имеют линейный ход, который целиком и полностью определяется соотношением коэффициентов распределения.*

Уравнение (14,38) можно проинтегрировать для окрестности вершины A_n.

Пусть $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_{n-1}$ — значения $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \ldots, x_{n-1}^{(1)}$ для окрестности указанной вершины. Тогда из выражения (14,38) получаем

$$\sum_{i=1}^{n-1} (K_i^{(n)} - 1)\, \xi_i = \text{const}. \tag{14,41}$$

Пусть ξ_i^0 — значение молярной доли i-го компонента в бинарной системе $A_i + A_n$ (на ребре симплекса) при данной температуре и давлении. Тогда

$$\text{const} = (K_i^{(n)} - 1)\, \xi_i^0,$$

и уравнение (14,41) принимает вид

$$\sum_{i=1}^{n-1} \frac{\xi_i}{\xi_i^0} = 1. \tag{14,42}$$

При обсуждении вопроса о расположении многообразий составов вблизи от вершин симплексов составов необходимо различать два случая.

1. Одна фаза по сравнению с другой или обогащена, или обеднена всеми вводимыми компонентами.

В этом случае для всех $n - 1$ вводимых компонентов выполняется либо условие (14,31), либо условие (14,37).

Тогда, согласно (14,38), справедливо

$$\left(\frac{dx_i^{(1)}}{dx_k^{(1)}}\right)_{P,\,T,\,x_l} = -\frac{K_k^{(n)} - 1}{K_i^{(n)} - 1} < 0, \tag{14,43}$$

где индексы i, k, l могут принимать все значения от 1 до $n-1$. Производные берутся при закреплении всех молярных долей $x_l^{(1)}$, кроме $x_i^{(1)}$ и $x_k^{(1)}$, т. е. для двухмерных граней симплекса составов.

Как следует из равенства (14,43), молярные доли $x_i^{(1)}$ и $x_k^{(1)}$ на указанных гранях должны изменяться только антибатно.

Это возможно только тогда, когда изотермо-изобарические многообразия составов (линии для тройных, поверхности для четверных систем и т. д.), расположенные в окрестности вершины симплекса, замыкают вершину, пересекая ребра и грани, для которых рассматриваемая вершина является общей точкой. На рис. 14.1 изображен рассматриваемый случай для четверной системы.

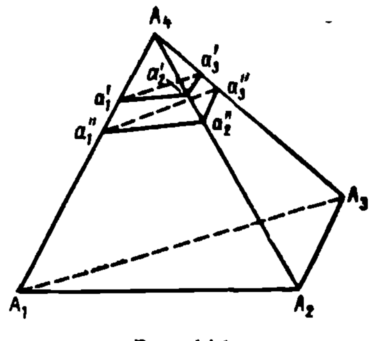


Рис. 14.1

Таким образом, при условии (14,43) не существует такого конечного изотермо-изобарического многообразия составов, которому бы принадлежала рассматриваемая вершина. В этом случае сама вершина является «точечной» изотермой-изобарой.

Если все коэффициенты распределения имеют одинаковые значения, то, согласно формуле (14,43), справедливо

$$\left(\frac{dx_i^{(1)}}{dx_k^{(1)}}\right)_{P,\,T,\,x_l} = -1. \qquad (14,44)$$

В частности, это имеет место тогда, когда коэффициенты распределения всех компонентов равны нулю $\left(k_1^{(n)} = k_2^{(n)} = \ldots = k_{n-1}^{(n)} = 0\right)$. Так, в случае систем раствор (1) — пар (2) это условие выполняется, если все $n-1$ вводимые компоненты не летучи, а в случае систем раствор (1) — твердая фаза (2) — если вводимые компоненты не образуют твердых растворов с n-м компонентом.

Если все коэффициенты распределения одинаковы, то уравнение (14,38) принимает вид

$$dx_1^{(1)} + dx_2^{(1)} + \ldots + dx_{n-1}^{(1)} = 0 \qquad (14,45)$$

или

$$dx_n^{(1)} = 0.$$

Уравнения (14,45) указывают на то, что изотермо-изобарические многообразия составов параллельны $(n-2)$-мерной грани, противолежащей рассматриваемой вершине. Так, в случае четверной системы ($n=4$), согласно уравнению (14,45), изотермо-изобарические поверхности составов в окрестности вершины A_4 должны проходить параллельно грани тетраэдра $A_1A_2A_3$ (рис. 14.1), отвечающей тройной системе $A_1—A_2—A_3$.

Если коэффициенты распределения имеют неодинаковые значения, то изотермо-изобарические многообразия составов

наклонены к указанной грани. Как видно из уравнения (14,43), наклон полностью определяется соотношением величин коэффициентов распределения.

2. Фазы обогащены относительно одних и обеднены относительно других вводимых компонентов.

В этом случае для одних компонентов будет выполняться условие (14,31), а для других — условие (14,37).

Тогда производные (14,43) для компонентов, коэффициенты распределения которых удовлетворяют одному и тому же условию, будут отрицательными (антибатное изменение молярных долей), а для компонентов, коэффициенты распределения которых удовлетворяют разным условиям, — положительными (симбатное изменение молярных долей).

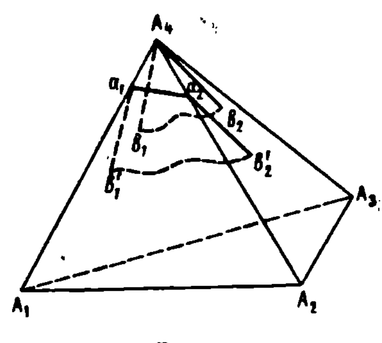


Рис. 14.2

Это возможно в том случае, если изотермо-изобарические многообразия составов **не замыкают** вершину симплекса. Следовательно, должно иметься многообразие составов, выходящее из рассматриваемой вершины. В случае тройных систем вершина треугольника составов должна принадлежать одной из изотерм-изобар, а в случае четверных систем — одной из изотермо-изобарических поверхностей составов.

Таким образом, если раньше вершина являлась «точечным» многообразием составов, то теперь вершина симплекса принадлежит одному из конечных изотермо-изобарических многообразий составов.

На рис. 14.2 изображен ход изотермо-изобарических поверхностей в окрестности вершины A_4 для четверной системы. Изотермо-изобарическая поверхность $b_1A_4b_2$ выходит из вершины A_4.

§ 3. Предельные закономерности для окрестности точки экстремума

Предположим, что $(n-j)$-компонентная двухфазная система, состоящая из $(j+1)$-, $(j+2)$-, ..., n-го компонентов, имеет экстремумы давления и температуры. Ранее было показано, что такая система должна иметь фазы одинакового состава (азеотроп, конгруэнтно плавящееся соединение, твердый раствор с экстремумом температуры плавления).

Тогда, согласно предположению, на $(n-j-1)$-мерной грани симплекса составов, отвечающей этой системе, будет

иметься точка $M_{j+1,\ldots,n}$, изображающая состав системы с экстремумами давления и температуры сосуществования фаз.

Рассмотрим предельные закономерности для n-компонентной системы в окрестности точки экстремума $M_{j+1,\ldots,n}$. Для этой точки должны выполняться условия:

$$\left.\begin{aligned} x_{j+1}^{(1)} &= x_{j+1}^{(2)}, \\ x_{j+2}^{(1)} &= x_{j+2}^{(2)}, \\ &\cdots\cdots \\ x_n^{(1)} &= x_n^{(2)}. \end{aligned}\right\} \quad (14,46)$$

Поэтому уравнение (14,12) для окрестности точки $M_{j+1,\ldots,n}$ принимает вид

$$RT\sum_{i=1}^{j}(K_i^{(j+1,\ldots,n)}-1)\,dx_i^{(1)}+\frac{Q^{(12)}}{T}dT=V^{(12)}dP. \quad (14,47)$$

Здесь $K_i^{(j+1,\ldots,n)}$ — предельный коэффициент распределения i-го компонента между фазами $(n-j)$-компонентной системы, имеющей экстремумы давления и температуры; $Q^{(12)}$ и $V^{(12)}$ — тепловой и объемный эффекты образования второй фазы (пара или твердой фазы) из первой фазы (раствора) в системе с экстремумами давления и температуры. Поскольку для таких систем выполняются условия (14,3) и (14,46), то, согласно формулам (8,52) и (8,53), для $V^{(12)}$ и $Q^{(12)}$ справедливы формулы (14,16) и (14,17), где $V^{(1)}$ и $V^{(2)}$, $\eta^{(1)}$ и $\eta^{(2)}$ — молярные объемы и энтропии фаз $(n-j)$-компонентной системы с экстремумами давления и температуры.

Уравнение (14,47) позволяет обсудить предельные закономерности для окрестностей точек экстремумов любой кратности (бинарных, тройных и т. д.).

Прежде всего следует отметить, что предельное уравнение (14,47) для окрестности точки экстремума $M_{j+1,\ldots,n}$ совершенно аналогично предельному уравнению (14,14) для окрестности вершины симплекса составов A_n.

Согласно вышеизложенному, для окрестности вершины A_{j+1} симплекса составов $(j+1)$-компонентной системы предельное уравнение имеет вид

$$RT\sum_{i=1}^{j}(K_i^{(j+1)}-1)\,dx_i^{(1)}+\frac{Q^{(12)}}{T}dT=V^{(12)}dP. \quad (14,48)$$

Здесь $K_i^{(j+1)}$ — предельный коэффициент распределения i-го компонента между фазами, образованными $(j+1)$-м компонентом, а $Q^{(12)}$ и $V^{(12)}$ — тепловой и объемный эффекты образования второй фазы из первой в однокомпонентной системе, состоящей из $(j+1)$-го компонента.

Как видно, уравнения (14,47) и (14,48) в математическом отношении совершенно аналогичны. Отсюда вытекает следующий существенный вывод: *система с экстремумами давления и температуры в термодинамическом отношении ведет себя подобно простому компоненту.*

В окрестности точки экстремума $M_{j+1,\dots,n}$ n-компонентная система в термодинамическом отношении ведет себя совершенно подобно $(j+1)$-компонентной системе, где роль $(j+1)$-го компонента играет $(n-j)$-компонентная смесь с экстремумами давления и температуры.

Поэтому *установленные закономерности хода многообразий давления, температуры и составов для окрестностей вершин симплекса составов справедливы и для окрестностей точек экстремумов любой кратности (бинарных, тройных и т. д.).*

О форме многообразий давления и температуры

На основании предельного уравнения (14,47) для окрестности точки экстремума $(n-j)$-й кратности можно сделать следующие выводы относительно характера зависимости давления и температуры от состава.

1. В уравнениях (14,47) фигурируют дифференциалы молярных долей вводимых компонентов ($1, 2, \dots, j$-го) и не содержатся молярные доли компонентов, образующих систему с экстремумами давления и температуры ($j+1, j+2, \dots, n$-го). Таким образом, вид уравнения зависит от числа вводимых компонентов, но не зависит от кратности экстремума.

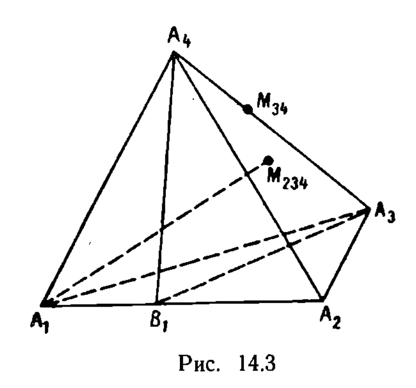


Рис. 14.3

Для примера обратимся к четверной системе. Предположим, что тройная система $A_2 + A_3 + A_4$, входящая в состав четверной системы $A_1 + A_2 + A_3 + A_4$, имеет экстремум. Тогда для окрестности точки экстремума M_{234} (рис. 14.3) уравнение (14,47) примет вид

$$RT\left(K_1^{(2,3,4)} - 1\right) dx_1^{(1)} + \frac{Q^{(12)}}{T}\, dT = V^{(12)} dP. \qquad (14,49)$$

Как видно, в этом случае четверная система в окрестности точки экстремума M_{234} ведет себя подобно бинарной системе. Но таким же свойством будет обладать тройная система в окрестности точки бинарного экстремума и пятикомпонентная система в окрестности точки четверного экстремума. Соответствующие уравнения можно получить из (14,49)

заменой коэффициента распределения $K_1^{(2, 3, 4)}$ на $K_1^{(2, 3)}$ или $K_1^{(2, 3, 4, 5)}$. Таким образом, в окрестности точки экстремума рассмотренные системы могут рассматриваться, как бинарные системы, образованные первым компонентом и азеотропом (или конгруэнтно плавящимся соединением) любой сложности.

Предположим, что бинарная система A_3+A_4, входящая в состав четверной системы $A_1+A_2+A_3+A_4$, имеет экстремум давления и температуры, которому отвечает точка M_{34} (рис. 14.3.). Предельное уравнение четверной системы для окрестности точки M_{34}, согласно уравнению (14,47), имеет вид

$$RT(K_1^{(3, 4)}-1)\,dx_1^{(1)}+RT\,(K_2^{(3, 4)}-1)\,dx_2^{(1)}+\frac{Q^{(12)}}{T}\,dT=V^{(12)}dP. \tag{14,50}$$

Таким образом, четверная система в окрестности точки бинарного экстремума ведет себя подобно тройной системе. Здесь переход от бинарной системы с экстремумами давления и температуры к четверной системе требует введения двух новых компонентов – A_1 и A_2. При введении же одного компонента (A_1 или A_2) будут наблюдаться закономерности, свойственные бинарным системам и описываемые уравнением вида (14,49).

Следовательно, *вариантность системы в окрестности точки экстремума определяется числом вводимых компонентов и не зависит от кратности экстремума.*

2. Согласно уравнению (14,47), справедливо

$$\left(\frac{dP}{dx_i^{(1)}}\right)^{э}_{T,\,x_{k+i}}=\left(K_i^{(j+1,\,\ldots,\,n)}-1\right)\cdot\frac{RT}{V^{(12)}}\neq 0, \tag{14,51}$$

$$\left(\frac{dT}{dx_i^{(1)}}\right)^{э}_{P,\,x_{k+i}}=-\left(K_i^{(j+1,\,\ldots,\,n)}-1\right)\cdot\frac{RT^2}{Q^{(12)}}\neq 0, \tag{14,52}$$

где $i=1, 2, \ldots, j$. Верхний индекс „э“ при производных, как обычно, указывает на то, что их значения берутся для точки экстремума. Уравнения (14,51) и (14,52) дают значения производных давления и температуры по молярным долям вводимых компонентов. Поскольку предельные значения коэффициентов распределения $K_i^{(j+1,\,\ldots,\,n)}$, вообще говоря, отличны от единицы, рассматриваемые производные не равны нулю.

Производные же давления и температуры по молярным долям $(j+1)$-, $(j+2)$-, ..., n-го компонентов, образующих $(n-j)$-компонентную систему с экстремумами давления и температуры, в точке экстремума равны нулю:

$$\left(\frac{dP}{dx_i}\right)^{э}_{T,\,x_{k+i}}=0,\qquad \left(\frac{dT}{dx_i}\right)^{э}_{P,\,x_{k\neq i}}=0, \tag{14,53}$$

где $i=j+1,\ j+2,\ \ldots,\ n-1$.

Как видно из уравнений (14,47), (14,51) и (14,52), на изменения молярных долей $j+1$-, $j+2$-, ..., n-го компонентов, образующих систему с экстремумом давления и температуры, не наложено никаких ограничений. Поэтому эти уравнения справедливы для **любого способа изменения концентраций** указанных компонентов.

Для примера обратимся к четверным системам. Если система имеет тройную точку экстремума M_{234} (рис. 14.3), то уравнения (14,51) и (14,52) принимают вид

$$\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_T^э = \left(K_1^{(2,3,4)} - 1\right) \cdot \frac{RT}{V^{(12)}}, \tag{14,54}$$

$$\left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_P^э = -\left(K_1^{(2,3,4)} - 1\right) \cdot \frac{RT^2}{Q^{(12)}}. \tag{14,55}$$

Из этих формул видно, что значеиия производных не зависят от того, в каком направлении двигаться из точки экстремума M_{234} внутрь тетраэдра составов.

Из точки M_{234} можно провести внутрь тетраэдра бесчисленное множество линий, и для каждой из этих линий значение производных (14,54) и (14,55) одно и то же.

Если четверная система имеет точку бинарного экстремума M_{34} (рис. 14.3), то, согласно производным (14,51) и (14,52), справедливо:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\, x_2^{(1)}}^э &= \left(K_1^{(3,4)} - 1\right) \cdot \frac{RT}{V^{(12)}}, \\ \left(\frac{dP}{dx_2^{(1)}}\right)_{T,\, x_1^{(1)}}^э &= \left(K_2^{(3,4)} - 1\right) \cdot \frac{RT}{V^{(12)}}; \end{aligned}\right\} \tag{14,56}$$

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\, x_2^{(1)}}^э &= -\left(K_1^{(3,4)} - 1\right) \cdot \frac{RT^2}{Q^{(12)}}, \\ \left(\frac{dT}{dx_2^{(1)}}\right)_{P,\, x_1^{(1)}}^э &= -\left(K_2^{(3,4)} - 1\right) \cdot \frac{RT^2}{Q^{(12)}}. \end{aligned}\right\} \tag{14,57}$$

Формулы для производных давления и температуры по молярной доле 1-го компонента указывают на то, что при движении из точки экстремума M_{34} по грани тетраэдра $A_1A_3A_4$ в любом направлении производные $\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\, x_2}^э$ и $\left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\, x_2}^э$ имеют одно и то же значение.

Как показывают формулы для производных давления и температуры по молярной доле 2-го компонента, аналогичное положение имеет место и для грани $A_2A_3A_4$.

Таким образом, значения производных (14,56) и (14,57) не зависят от направления движения из точки бинарного экстремума M_{34} по указанным граням. Этот вывод не является новым. Он был изучен в предшествующей главе при обсуж-

дении свойств тройных систем в окрестности точки бинарного экстремума. Однако можно сделать и более общий вывод.

Рассмотрим сечения тетраэдра, проходящие через ребро A_3A_4 (рис. 14.3), на котором расположена точка бинарного экстремума. Сечение $B_1A_3A_4$ принадлежит к указанному семейству сечений. Для этого сечения выполняется условие

$$\frac{x_2^{(1)}}{x_1^{(1)}} = C_1. \qquad (14,58)$$

При выполнении этого условия уравнение (14,50) приинимает вид

$$RT\left[\left(K_1^{(3,4)}-1\right)+C_1\left(K_2^{(3,4)}-1\right)\right]dx_1^{(1)}+\frac{Q^{(12)}}{T}\,dT=V^{(12)}dP. \qquad (14,59)$$

Отсюда получаем

$$\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)^{э}_{T,\,C_1}=B\,\frac{RT}{V^{(12)}}, \qquad (14,60)$$

$$\left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)^{э}_{P,\,C_1}=-\,B\,\frac{RT^2}{Q^{(12)}}, \qquad (14,61)$$

где

$$B\equiv\left(K_1^{(3,4)}-1\right)+C_1\left(K_2^{(3,4)}-1\right). \qquad (14,62)$$

Как видно из уравнений (14,60) и (14,61), значения производных давления и температуры не зависят от направления движения из точки M_{34} по сечению $B_1A_3A_4$. Таким образом, свойство, установленное для граней, сохраняет свою снлу и для рассмотренных сечений тетраэдра.

Следует отметить, что производные (14,60) и (14,61) для различных сечений имеют различные значения, поскольку B зависит от параметра C_1.

На основании изложенного можно сделать вывод:

изменения экстремальных значений давления и температуры зависят от способа изменения концентраций вводимых компонентов, но не зависят от способа изменения концентраций компонентов, образующих систему с экстремумами давления и температуры.

Это свойство указывает на то, что многообразия давления и температуры в окрестности точек экстремумов имеют геометрически правильную форму.

Если 1-, 2-, ..., j-й компоненты вводить в определенном соотношении (т. е. по секущим линейным многообразиям), то закономерности изменения давления и температуры совершенно аналогичны тем, которые наблюдаются при растворении в системе с экстремумом давления и температуры одного компонента. Так, при растворении смеси A_1+A_2, состав которой изображается точкой B_1 (рис. 14.3), в бинарной системе

состава M_{34} будет наблюдаться та же картина, что и при растворении чистого компонента A_1 или A_2.

Следует отметить, что зависимость изменений экстремальных значений давления и температуры от природы вводимых компонентов находит отражение в величинах их коэффициентов распределения между фазами системы с экстремумами давления и температуры.

3. Как видно из уравнения (14,47) и вытекающих из него соотношений, связь между изменениями концентраций вводимых компонентов, давления и температуры не зависит от типа экстремумов давления и температуры. Она целиком и полностью определяется величинами коэффициентов распределения и их соотношением, а также знаками объемного и теплового эффектов.

Следовательно, *закономерности изменений экстремальных значений давления и температуры при введении в систему новых компонентов не зависят от типа особой точки (максимум, минимум, седловинная точка).*

4. Так же как и для окрестностей вершин симплекса, при обсуждении закономерностей изменения давления и температуры в окрестности точек экстремумов следует различать три возможных случая: все коэффициенты распределения вводимых компонентов меньше единицы; все коэффициенты распределения больше единицы; коэффициенты распределения одних компонентов меньше, а других больше единицы.

Согласно вышеизложенному, к окрестности точки экстремума $(n-j)$-й кратности можно применить уравнение (14,28), которое для данного случая запишется следующим образом:

$$RTBdx_1^{(1)} + \frac{Q^{(12)}}{T}dT = V^{(12)}\,dP, \qquad (14,63)$$

где

$$B \equiv (K_1^{(j+1,\,\ldots,\,n)} - 1) + C_1(K_2^{(j+1,\,\ldots,\,n)} - 1) + \ldots + \\ + C_1C_2\,\ldots\,C_{j-1}(K_j^{(j+1,\,\ldots,\,n)} - 1). \qquad (14,64)$$

Уравнение (14,63) отвечает изменению состава n-компонентной системы по лучам, выходящим из точки экстремума $M_{j+1,\,\ldots,\,n}$. Варьируя значения параметров C_1, C_2, ..., C_{j-1}, можно получить уравнение для любого луча рассматриваемого семейства.

Если раствор по сравнению с паром или твердой фазой богаче вводимыми компонентами $(K_i^{(j+1,\,\ldots,\,n)} < 1$, где $i = 1, 2, \ldots, j)$ *или беднее ими* $(K_i^{(j+1,\,\ldots,\,n)} > 1$, где $i = 1, 2, \ldots, j)$, *то в окрестности точек экстремумов* $M_{j+1,\,\ldots,\,n}$ *многообразий давления и температуры будут только восходящими или только нисходящими.*

Если для раствора в отношении одних вводимых компонентов выполняется первое условие, а в отношении

других — второе условие, то многообразия давления и температуры будут состоять из двух частей — нисходящей и восходящей.

На границе, разделяющей эти две части, должно выполняться условие

$$B = 0. \tag{14,65}$$

Эти выводы непосредственно вытекают из уравнений (14,51), (14,52) и (14,63).

О форме изотермо-изобарических многообразий составов

Согласно формуле (14,47), для изотермо-изобарических многообразий составов в окрестности точки экстремума $M_{j+1, \ldots, n}$ справедливо

$$\sum_{i=1}^{j} \left(K_i^{(j+1, \ldots, n)} - 1\right) dx_i^{(1)} = 0. \tag{14,66}$$

Для того чтобы дать строгую геометрическую интерпретацию уравнения (14,66), а также исходного уравнения (14,47), обратимся первоначально к четверной системе, имеющей бинарную особую точку M_{34} (рис. 14.3).

Рассмотрим изменение состава по кривым, выходящим из точки M_{34}. Указанные кривые можно рассматривать как кривые пересечения поверхностей, принадлежащих двум семействам:

$$\left.\begin{aligned} F^{(1)}\left(x_1^{(1)},\ x_2^{(1)},\ x_3^{(1)},\ \alpha_1\right) = 0, \\ F^{(2)}\left(x_1^{(1)},\ x_2^{(1)},\ x_3^{(1)},\ \alpha_2\right) = 0, \end{aligned}\right\} \tag{14,67}$$

где α_1 и α_2 — переменные параметры, путем задания которых можно охарактеризовать те или иные поверхности, принадлежащие этим семействам. Для того чтобы точка $M_{34}\left(x_1^{(1)} = x_2^{(1)} = 0 \text{ и } x_3^{(1)} = x_3^0\right)$ принадлежала обоим семействам поверхностей, должны выполняться условия

$$\left.\begin{aligned} F^{(1)}\left(0,\ 0,\ x_3^0,\ \alpha_1\right) = 0, \\ F^{(2)}\left(0,\ 0,\ x_3^0,\ \alpha_2\right) = 0. \end{aligned}\right\} \tag{14,68}$$

Дифференцируя уравнение (14,67), получим

$$F_{x_1}^{(1)} dx_1^{(1)} + F_{x_2}^{(1)} dx_2^{(1)} + F_{x_3}^{(1)} dx_3^{(1)} = 0, \tag{14,69а}$$

$$F_{x_1}^{(2)} dx_1^{(1)} + F_{x_2}^{(2)} dx_2^{(1)} + F_{x_3}^{(2)} dx_3^{(1)} = 0, \tag{14,69б}$$

где F_{x_i} — частная производная от $F^{(1)}$ или $F^{(2)}$ по $x_i^{(1)}$.

Отсюда находим

$$dx_2^{(1)} = -\frac{C}{A} dx_1^{(1)},\quad dx_3^{(1)} = \frac{D}{A} dx_1^{(1)}, \tag{14,70}$$

где

$$A \equiv \begin{vmatrix} F_{x_2}^{(1)} & F_{x_3}^{(1)} \\ F_{x_2}^{(2)} & F_{x_3}^{(2)} \end{vmatrix}, \quad (14,71)$$

$$C \equiv \begin{vmatrix} F_{x_1}^{(1)} & F_{x_3}^{(1)} \\ F_{x_1}^{(2)} & F_{x_3}^{(2)} \end{vmatrix}, \quad (14,72)$$

$$D \equiv \begin{vmatrix} F_{x_1}^{(1)} & F_{x_2}^{(1)} \\ F_{x_1}^{(2)} & F_{x_2}^{(2)} \end{vmatrix}. \quad (14,73)$$

Согласно уравнению (14,1), для четверной системы справедливо

$$\varphi_1^{(12)}dx_1^{(1)} + \varphi_2^{(12)}dx_2^{(1)} + \varphi_3^{(12)}dx_3^{(1)} + \frac{Q^{(12)}}{T}dT = V^{(12)}dP. \quad (14,74)$$

Исключая $dx_2^{(1)}$ и $dx_3^{(1)}$ с помощью формулы (14,70), получим

$$\frac{\varphi_1^{(12)}A - \varphi_2^{(12)}C + \varphi_3^{(12)}D}{A}dx_1^{(1)} + \frac{Q^{(12)}}{T}dT = V^{(12)}dP. \quad (14,75)$$

Уравнение (14,74) совместно с уравнениями (14,69) является уравнением многообразия $T - P - x_1^{(1)} - x_2^{(1)} - x_3^{(1)}$ двух измерений. Уравнение же (14,75), полученное из указанных уравнений путем исключения $dx_2^{(1)}$ и $dx_3^{(1)}$, является уравнением проекции указанного многообразия на координатную систему $T - P - x_1^{(1)}$.

Для окрестности точки M_{34}, где выполняются условия

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(1)} &\to 0, \\ x_2^{(1)} &\to 0, \\ x_3^{(1)} &\to x_3^0, \end{aligned}\right\} \quad (14,76)$$

уравнения (14,69) принимают вид

$$F_{x_1}^{(01)}dx_1^{(1)} + F_{x_2}^{(01)}dx_2^{(1)} + F_{x_3}^{(01)}dx_3^{(1)} = 0, \quad (14,77а)$$

$$F_{x_1}^{(02)}dx_1^{(1)} + F_{x_2}^{(02)}dx_2^{(1)} + F_{x_3}^{(02)}dx_3^{(1)} = 0, \quad (14,77б)$$

где $F_{x_i}^{(01)}$ и $F_{x_i}^{(02)}$ — предельные значения частных производных в особой точке M_{34}. Из этих уравнений видно, что любая поверхность вблизи от точки M_{34} может рассматриваться в первом приближении как плоскость. Поэтому для окрестности точки M_{34} уравнения (14,67) можно заменить уравнениями двух семейств плоскостей:

$$a'x_1^{(1)} + b'x_2^{(1)} + c'(x_3^{(1)} - x_3^0) = 0, \quad (14,78а)$$

$$a''x_1^{(1)} + b''x_2^{(1)} + c''(x_3^{(1)} - x_3^0) = 0. \quad (14,78б)$$

(Пересечение таких двух плоскостей изображено на рис. 14.4.)

Тогда определители (14,71)—(14,73) можно записать следующим образом:

$$A=\begin{vmatrix} b' & c' \\ b'' & c'' \end{vmatrix}, \qquad (14,79а)$$

$$C=\begin{vmatrix} a' & c' \\ a'' & c'' \end{vmatrix}, \qquad (14,79б)$$

$$D=\begin{vmatrix} a' & b' \\ a'' & b'' \end{vmatrix}. \qquad (14,79в)$$

Согласно вышеизложенному, для точки M_{34}, т. е. при выполнении условия (14,76), справедливо

$$\varphi_1^{(12)}=RT(K_1^{(3,4)}-1),$$
$$\varphi_2^{(12)}=RT(K_2^{(3,4)}-1),$$
$$\varphi_3^{(12)}=0. \qquad (14,80)$$

Поэтому уравнение проекции (14,75) принимает вид

$$RT\left[(K_1^{(3,4)}-1)-\frac{C}{A}(K_2^{(3,4)}-1)\right]\times$$
$$\times dx_1^{(1)}+\frac{Q^{(12)}}{T}dT=V^{(12)}dP. \qquad (14,81)$$

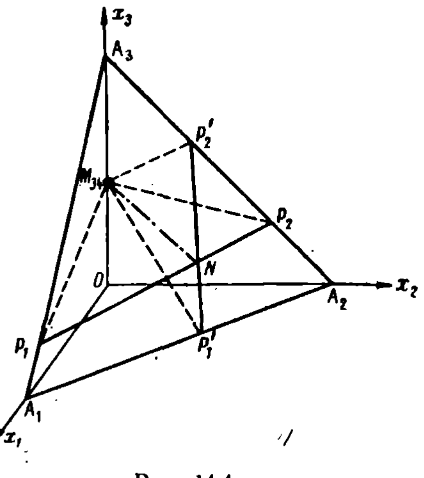


Рис. 14.4

Если плоскости одного из семейств, например описываемого уравнением (14,78а), проходят через координатную ось $x_3^{(1)}$ и, следовательно, $c'=0$, то уравнение принимает вид

$$a'x_1^{(1)}+b'x_2^{(1)}=0.$$

Тогда

$$-\frac{C}{A}=-\frac{b'}{c'}=C_1,$$

где

$$C_1\equiv\frac{x_2^{(1)}}{x_1^{(1)}}. \qquad (14,82)$$

В этом случае уравнение (14,81) переходит в уравнение (14,59).

К семейству плоскостей, проходящих через координатную ось $0x_3^{(1)}$, принадлежит, например, плоскость $B_1A_3A_4$ (рис. 14.3).

На рис. 14.5 в прямоугольной системе координат изображена плоскость $0BA_3$, проходящая через координатную ось $0x_3^{(1)}$ и удовлетворяющая уравнению (14,82). На ней изображены лучи $M_{34}N'$, $M_{34}N''$ и $M_{34}N'''$, которые являются линиями пересечения данной плоскости с тремя другими плоско-

стями, принадлежащими второму семейству, характеризуемому уравнением (14,78б), где $c'' \neq 0$.

Рассмотрим теперь изменение состава четверной системы в окрестности бинарной точки M_{34} не по линии, а по плоскости, удовлетворяющей уравнению (14,78а). Пусть такой плоскостью является $P_1P_2M_{34}$ (рис. 14.4).

Тогда из уравнения (14,74) с помощью уравнения

$$a'dx_1^{(1)} + b'dx_2^{(1)} + c'dx_3^{(1)} = 0 \tag{14,83}$$

возможно исключить $dx_3^{(1)}$. Затем, перейдя к пределу при условии (14,76), согласно системе равенств (14,80), получим

$$RT(K_1^{(3,4)} - 1)\,dx_1^{(1)} + RT(K_2^{(3,4)} - 1)\,dx_2^{(1)} + \frac{Q^{(12)}}{T}\,dT = V^{(12)}dP. \tag{14,50}$$

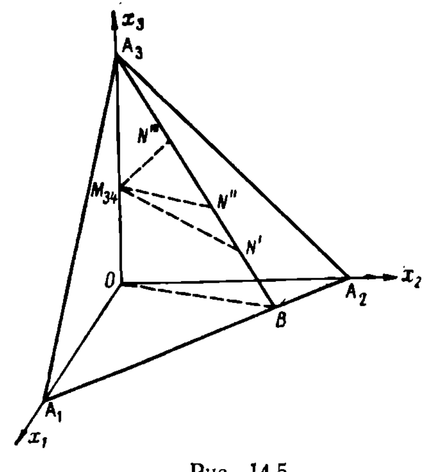


Рис. 14.5

Этот вывод был рассмотрен для того, чтобы показать, что вид предельного уравнения (14,50) не зависит от выбора плоскости $P_1P_2M_{34}$, по которой изменяется состав четверной системы.

Таким образом, предельное уравнение (14,50) является предельным уравнением проекции многообразия $T - P - x_1^{(1)} - x_2^{(1)} - x_3^{(1)}$, описываемого системой уравнений (14,74) и (14,83), на координатную подсистему $T - P - x_1^{(1)} - x_2^{(1)}$. Такой же вывод можно сделать относительно геометрического смысла общего предельного уравнения (14,47).

Уравнение (14,47) является предельным уравнением проекции многообразия $T - P - x_1^{(1)} - x_2^{(1)} - \ldots - x_{n-1}^{(1)}$, описываемого уравнением (14,1) совместно с системой уравнений

$$\left.\begin{aligned} F^{(j+1)}\left(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \ldots, x_{n-1}^{(1)}, \alpha_{j+1}\right) &= 0, \\ F^{(j+2)}\left(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \ldots, x_{n-1}^{(1)}, \alpha_{j+2}\right) &= 0, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ F^{(n)}\left(x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \ldots, x_{n-1}^{(1)}, \alpha_n\right) &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{14,84}$$

на координатную подсистему $T - P - x_1^{(1)} - x_2^{(1)} - \ldots - x_j^{(1)}$. Система (14,84) выражает связи, наложенные на изменение состава n-компонентной системы. Иначе говоря, эта система выражает избранный способ изменения состава.

Как видно из формул (14,47) и (14,50), *вид предельного уравнения проекции не зависит от избранного способа изменения состава, т. е. от выбора многообразия (линии, плоскости и т. д.), по которому изменяется состав n-компонентной системы в окрестности точки экстремума* $M_{j+1,\ldots,n}$.

Обратимся теперь к изотермо-изобарическому уравнению (14,66). Для четверной системы из него следует

$$\left(K_1^{(3,4)}-1\right)dx_1^{(1)}+\left(K_2^{(3,4)}-1\right)dx_2^{(1)}=0. \qquad (14,85)$$

Согласно выводу, уравнение (14,85) является предельным уравнением проекции линии пересечения изотермо-изобарической поверхности составов четверной системы с выходящей из точки M_{34} плоскостью на координатную плоскость $x_1^{(1)}-x_2^{(1)}$.

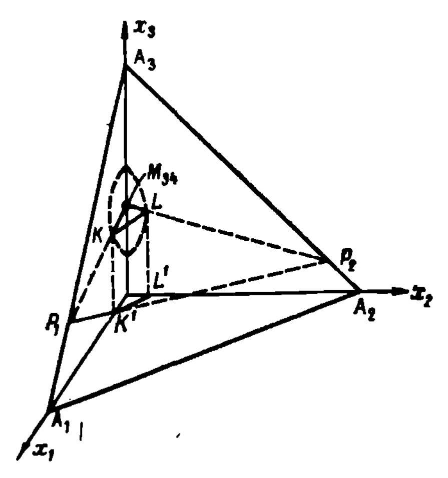


Рис. 14.6

На рис. 14.6 изображена плоскость $P_1M_{34}P_2$, которая пересекает изотермо-изобарическую поверхность составов по линии KL. Проекцией этой линии на координатную плоскость $x_1^{(1)}-x_2^{(1)}$ является прямая $K'L'$, которая описывается уравнением (14,85). Уравнениями пространственной линии пересечения KL являются

$$\left.\begin{aligned}&\left(K_1^{(3,4)}-1\right)dx_1^{(1)}+\left(K_1^{(3,4)}-1\right)dx_2^{(1)}=0,\\&a'dx_1^{(1)}+b'dx_2^{(1)}+c'dx_3^{(1)}=0.\end{aligned}\right\} \qquad (14,86)$$

Исключением $dx_1^{(1)}$ и $dx_2^{(1)}$ из системы уравнений (14,83) можно получить уравнения проекций линии KL на координатные плоскости $x_1^{(1)}-x_3^{(1)}$ и $x_2^{(1)}-x_3^{(1)}$.

Особое место среди возможных сечений изотермо-изобарической поверхности составов в окрестности особой точки M_{34} занимают сечения, которые можно назвать *меридианными сечениями*. Они получаются в результате пересечения изотермо-изобарической поверхности составов плоскостями, проходящими через ось $0x_3^{(1)}$ и описываемыми уравнениями вида (14,82).

В этом случае вместо уравнения (14,50) будем иметь уравнение (14,59). Проекцией линии пересечения изотермо-изобарической поверхности составов плоскостью, описываемой уравнением (14,82), на координатную плоскость $x_1^{(1)}-x_2^{(1)}$ будет точка.

Это объясняется тем, что при изменении состава четверной системы в меридианном сечении (плоскость $0BA_3$ на рис. 14.5) отношение концентраций растворяемых веществ A_1 и A_2 остается постоянным при любом изменении концентраций компонентов A_3 и A_4, образующих систему состава M_{34}. В этом случае четверная система ведет себя в термодинамическом отношении подобно бинарной системе. Здесь роль компонентов играют бинарный азеотроп (или конгруэнтно плавящееся соединение) состава M_{34} и смесь A_1+A_2 постоянного состава. Согласно формуле (14,59), влияние изменения состава по любому лучу: $M_{34}N'$, $M_{34}N''$ и т. д. (рис. 14.5), на давление и температуру одинаковы.

При изменении состава по немеридианным сечениям, описываемым уравнением (14,83), отношение концентраций растворяемых веществ A_1 и A_2 является переменной величиной. При таком способе изменения состава четверная система ведет себя в термодинамическом отношении подобно тройной системе. Здесь роль компонентов играют бинарный азеотроп (или конгруэнтно плавящееся соединение) и вещества A_1 и A_2.

Согласно уравнениям (14,85) и (14,86), смеси A_1+A_2 переменного состава отвечают пространственная линия KL и ее проекция $K'L'$ (рис. 14.6).

Общее уравнение (14,66) является предельным уравнением проекции изотермо-изобарического многообразия составов, полученного пересечением изотермо-изобарического многообразия составов n-компонентной системы многообразием (14,84), на координатную подсистему $x_1^{(1)} - x_2^{(1)} - \ldots - x_j^{(1)}$, отвечающую вводимым в бесконечно малых количествах 1-, 2-, ..., j-му компонентам.

Как видно из уравнения (14,66), проекции изотермо-изобарических сечений имеют конечные размеры при выполнении условия $j \geqslant 2$.

Если $j=2$ (число вводимых компонентов равно двум), то уравнение (14,66) позволяет рассмотреть ход проекций изотермо-изобарических кривых составов, расположенных на изотермо-изобарических многообразиях составов n-компонентной системы в окрестности точки $M_{3,4,\ldots,n}$.

При $j=3$ это уравнение позволяет обсудить ход проекций изотермо-изобарических поверхностей составов и т. д.

Из уравнения (14,66) непосредственно следует: *проекции изотермо-изобарических многообразий составов в окрестности особых точек* $M_{j+1,\ldots,n}$ *на координатную подсистему* $x_1^{(1)} - x_2^{(1)} - \ldots - x_j^{(1)}$ *имеют линейный ход, не зависящий от кратности и типа особых точек (точки минимума и максимума, седловинная точка) и способа изменения концентраций компонентов системы, которым отвечают особые точки.*

Легко заметить, что начало координатной системы $x_1^{(1)}$ — — $x_2^{(1)}$ — ... — $x_j^{(1)}$ можно рассматривать как проекцию особой точки $M_{j+1, \ldots, n}$. Так, точку 0 (рис. 14.5) можно рассматривать как проекцию точки M_{34}.

О форме изотермо-изобарических многообразий составов n-компонентной системы в окрестности особой точки $M_{j+1, \ldots, n}$ можно судить по тому, каков ход проекций их сечений, описываемых предельным уравнением (14,66).

Как видно из этого уравнения, ход изотермо-изобарических многообразий составов n-компонентной системы в окрестности точки $M_{j+1, \ldots, n}$ определяется соотношением величин предельных значений коэффициентов распределения вводимых компонентов $K_1^{(j+1, \ldots, n)}$, $K_2^{(j+1, \ldots, n)}$, ..., $K_j^{(j+1, \ldots, n)}$.

Подобно тому, как это имело место для вершин симплекса составов, здесь также следует различать два возможных случая: вводимые компоненты одинаково распределяются между фазами системы с особой точкой или по-разному.

Если все $K_i^{(j+1, \ldots, n)} > 1$ или все $K_i^{(j+1, \ldots, n)} < 1$, то изотермо-изобарические многообразия составов замыкают особую точку $M_{j+1, \ldots, n}$; если же часть коэффициентов больше единицы, а другая часть меньше единицы, то особая точка $M_{j+1, \ldots, n}$ будет принадлежать одному из многообразий составов конечных размеров. В первом случае особая точка $M_{j+1, \ldots, n}$ является вырожденным (точечным) многообразием составов. (Примером такой точки является бинарная точка M_{34}, изображенная на рис. 14.6.)

ОБ ИЗМЕНЕНИЯХ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ПРИ ИЗОТЕРМО-ИЗОБАРИЧЕСКОМ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА

Химические потенциалы наряду с давлением и температурой являются важнейшими термодинамическими характеристиками многокомпонентных систем. Поэтому закономерности, управляющие изменениями химических потенциалов, представляют существенный интерес и являются важным дополнением к тем закономерностям, которым подчиняются изменения давления и температуры и которые были частично рассмотрены выше.

В настоящей главе обсуждаются закономерности изменений химических потенциалов и парциальных давлений компонентов двухфазных систем при изотермо-изобарическом изменении составов последних [85—88], а также некоторые другие родственные вопросов.

§ 1. Вывод исходных соотношений

При выводе уравнений и неравенств, необходимых для обсуждения закономерностей изотермо-изобарических изменений химических потенциалов, будем исходить из следующих общетермодинамических положений [85, 88].

1. Каждая из фаз рассматриваемой системы устойчива относительно бесконечно малых изменений. Поэтому для каждой фазы при изотермо-изобарических условиях, согласно формуле (13,48), должно выполняться неравенство

$$\sum_{i=1}^{n} d\mu_i^{(h)} dx_i^{(h)} > 0. \qquad (15,1)$$

Обращение этого неравенства в нуль имеет место на границе устойчивости относительно непрерывных изменений.

2. Каждая из рассматриваемых фаз находится в равновесном состоянии.

При постоянстве давления и температуры это условие находит свое выражение в уравнении Гиббса—Дюгема, которое

можно записать в переменных состава обеих сосуществующих фаз:

$$\sum_{i=1}^{n} x_i^{(1)} d\mu_i^{(1)} = 0, \qquad (15,2)$$

$$\sum_{i=1}^{n} x_i^{(2)} d\mu_i^{(2)} = 0. \qquad (15,3)$$

3. Изменение составов фаз не нарушает равновесия между последними.

При этом условии изменения химических потенциалов компонентов системы в рассматриваемых фазах должны быть одинаковыми, т. е.

$$d\mu_i^{(1)} = d\mu_i^{(2)}, \qquad (15,4)$$

где $i = 1, 2, \ldots, n$. Поэтому в выражениях (15,1)—(15,3) дифференциалы химических потенциалов могут быть отнесены к любой из сосуществующих фаз.

Совместное рассмотрение условий устойчивости (15,1) и условий равновесия сосуществующих фаз (15,2)—(15,4) позволяет найти особые точки на изотермах-изобарах сосуществования фаз, отвечающих экстремальным значениям химических потенциалов компонентов системы, а также позволяет установить направление изменения химических потенциалов в любой точке изотермы-изобары.

Первоначально выведем необходимые соотношения для тройных двухфазных систем. При этом надо иметь в виду, что при изотермо-изобарических условиях такие системы обладают всего лишь одной степенью свободы. Поэтому изменение любой из переменных состава, выбранной в качестве независимой, будет однозначно определять изменения всех остальных переменных.

Из уравнений (15,2) и (15,3) можно получить для тройных систем следующие выражения для дифференциалов химических потенциалов:

$$d\mu_1 = -\frac{\begin{vmatrix} x_2^{(2)} & x_3^{(2)} \\ x_2^{(1)} & x_3^{(1)} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x_1^{(2)} & x_3^{(2)} \\ x_1^{(1)} & x_3^{(1)} \end{vmatrix}} d\mu_2 = -\frac{\begin{vmatrix} x_3^{(2)} & x_2^{(2)} \\ x_3^{(1)} & x_2^{(1)} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x_1^{(2)} & x_2^{(2)} \\ x_1^{(1)} & x_2^{(1)} \end{vmatrix}} d\mu_3; \qquad (15,5)$$

$$d\mu_2 = -\frac{\begin{vmatrix} x_1^{(2)} & x_3^{(2)} \\ x_1^{(1)} & x_3^{(1)} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x_2^{(2)} & x_3^{(2)} \\ x_2^{(1)} & x_3^{(1)} \end{vmatrix}} d\mu_1 = -\frac{\begin{vmatrix} x_1^{(2)} & x_3^{(2)} \\ x_1^{(1)} & x_3^{(1)} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x_1^{(2)} & x_2^{(2)} \\ x_1^{(1)} & x_2^{(1)} \end{vmatrix}} d\mu_3; \qquad (15,6)$$

$$d\mu_3 = -\frac{\begin{vmatrix} x_2^{(2)} & x_1^{(2)} \\ x_2^{(1)} & x_1^{(1)} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x_2^{(2)} & x_3^{(2)} \\ x_2^{(1)} & x_3^{(1)} \end{vmatrix}} d\mu_1 = -\frac{\begin{vmatrix} x_1^{(2)} & x_2^{(2)} \\ x_1^{(1)} & x_2^{(1)} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x_1^{(2)} & x_3^{(2)} \\ x_1^{(1)} & x_3^{(1)} \end{vmatrix}} d\mu_2. \qquad (15,7)$$

Если с помощью уравнений (15,6) и (15,7) из неравенства (15,1), записанного в переменных состава одной из сосуществующих фаз, исключить дифференциалы химических потенциалов 2-го и 3-го компонентов, то получим

$$\left[dx_1 - \frac{\begin{vmatrix} x_1^{(2)} & x_3^{(2)} \\ x_1^{(1)} & x_3^{(1)} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x_2^{(2)} & x_3^{(2)} \\ x_2^{(1)} & x_3^{(1)} \end{vmatrix}} dx_2 - \frac{\begin{vmatrix} x_2^{(2)} & x_1^{(2)} \\ x_2^{(1)} & x_1^{(1)} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x_2^{(2)} & x_3^{(2)} \\ x_2^{(1)} & x_3^{(1)} \end{vmatrix}} dx_3 \right] d\mu_1 > 0 \qquad (15,8)$$

или

$$\left[\begin{vmatrix} x_2^{(2)} & x_3^{(2)} \\ x_2^{(1)} & x_3^{(1)} \end{vmatrix} dx_1 - \begin{vmatrix} x_1^{(2)} & x_3^{(2)} \\ x_1^{(1)} & x_3^{(1)} \end{vmatrix} dx_2 - \begin{vmatrix} x_2^{(2)} & x_1^{(2)} \\ x_2^{(1)} & x_1^{(1)} \end{vmatrix} dx_3 \right] d\mu_1 \gtrless 0, \qquad (15,9)$$

если

$$\frac{x_2^{(2)}}{x_3^{(2)}} \gtrless \frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}}.$$

Так как

$$dx_3 = -dx_1 - dx_2,$$

то условие (15,9) можно привести к следующему виду:

$$\left[\begin{vmatrix} x_2^{(2)} & x_1^{(2)} + x_3^{(2)} \\ x_2^{(1)} & x_1^{(1)} + x_3^{(1)} \end{vmatrix} dx_1 - \begin{vmatrix} x_1^{(2)} & x_2^{(2)} + x_3^{(2)} \\ x_1^{(1)} & x_2^{(1)} + x_3^{(1)} \end{vmatrix} dx_2 \right] d\mu_1 \gtrless 0, \qquad (15,10)$$

если

$$\frac{x_2^{(2)}}{x_3^{(2)}} \gtrless \frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}}.$$

В неравенстве (15,10) элементы определителей $(x_1 + x_3)$ и $(x_2 + x_3)$ можно заменить равными им величинами $(1 - x_2)$ и $(1 - x_1)$. Тогда окончательно получим

$$\left[\left(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}\right) dx_1 - \left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right) dx_2 \right] d\mu_1 \gtrless 0, \qquad (15,11)$$

если

$$\frac{x_2^{(2)}}{x_3^{(2)}} \gtrless \frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}}.$$

Аналогичным образом можно найти также следующие условия:

$$\left[\left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right)dx_1-\left(x_1^{(2)}-x_1^{(1)}\right)dx_2\right]d\mu_2 \gtreqless 0, \qquad (15,12)$$

если

$$\frac{x_3^{(2)}}{x_1^{(2)}} \gtreqless \frac{x_3^{(1)}}{x_1^{(1)}}$$

и

$$\left[\left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right)dx_1-\left(x_1^{(2)}-x_1^{(1)}\right)dx_2\right]d\mu_3 \gtreqless 0, \qquad (15,13)$$

если

$$\frac{x_1^{(2)}}{x_2^{(2)}} \gtreqless \frac{x_1^{(1)}}{x_2^{(1)}}.$$

В неравенствах (15,11)—(15,13) дифференциалы dx_1 и dx_2 могут быть отнесены к любой из двух сосуществующих фаз. Эти неравенства устанавливают связь между изменениями составов фаз и химических потенциалов компонентов любых тройных двухфазных систем при изотермо-изобарических условиях.

Для целей практического использования удобно их записать следующим образом:

$$\left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right)(\operatorname{tg}\beta-\operatorname{tg}\alpha)\left(\frac{d\mu_1}{dx_2}\right)_{P,\,T} \gtreqless 0, \qquad (15,14)$$

если

$$\frac{x_2^{(2)}}{x_3^{(2)}} \gtreqless \frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}};$$

$$\left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right)(\operatorname{tg}\beta-\operatorname{tg}\alpha)\left(\frac{d\mu_2}{dx_2}\right)_{P,\,T} \gtreqless 0, \qquad (15,15)$$

если

$$\frac{x_3^{(2)}}{x_1^{(2)}} \gtreqless \frac{x_3^{(1)}}{x_1^{(1)}};$$

$$\left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right)(\operatorname{tg}\beta-\operatorname{tg}\alpha)\left(\frac{d\mu_3}{dx_2}\right)_{P,\,T} \gtreqless 0, \qquad (15,16)$$

если

$$\frac{x_1^{(2)}}{x_2^{(2)}} \gtreqless \frac{x_1^{(1)}}{x_2^{(1)}}.$$

Здесь

$$\operatorname{tg}\alpha=\frac{x_1^{(2)}-x_1^{(1)}}{x_2^{(2)}-x_2^{(1)}} \quad \text{и} \quad \operatorname{tg}\beta=\left(\frac{dx_1}{dx_2}\right)_{P,\,T}, \qquad (15,17)$$

где α и β — углы, обозначенные на рис. 15.1.

Угол α характеризует наклон ноды, а угол β — наклон касательной к изотермо-изобарической кривой составов.

На рис. 15.1 изображены отрезки KL и $K'L'$ двух изотерм-изобар, выраженных в переменных состава сосуществующих фаз.

Зная составы сосуществующих фаз и ход изотермы-изобары KL в точке B, с помощью неравенств (15,15)—(15,17) можно найти знаки $\left(\frac{d\mu_i}{dx_2}\right)_{P,\,T}$ производных химических потенциалов всех трех компонентов по составу той фазы, к которой относится рассматриваемая изотерма-изобара.

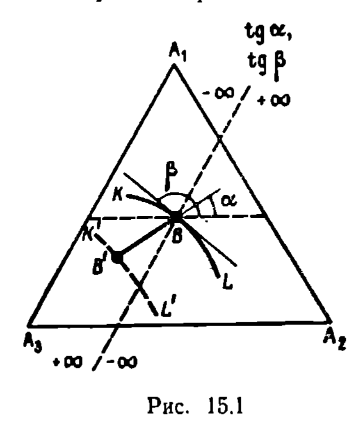


Рис. 15.1

С помощью дифференциального уравнения изотерм-изобар

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{P,\,T} = -\frac{\varphi_1}{\varphi_2} \tag{15,18}$$

и неравенств (15,11)—(15,13) можно получить следующие условия:

$$\left(\frac{d\mu_1 dx_2}{\varphi_1}\right)_{P,\,T} \gtrless 0, \quad \text{если} \quad \frac{x_2^{(2)}}{x_3^{(2)}} \gtrless \frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}}, \tag{15,19}$$

$$\left(\frac{d\mu_1 dx_1}{\varphi_2}\right)_{P,\,T} \gtrless 0, \quad \text{если} \quad \frac{x_2^{(2)}}{x_3^{(2)}} \gtrless \frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}}. \tag{15,20}$$

Поскольку знаки φ_1 и φ_2, как было показано ранее, могут быть определены по форме изотерм-изобар, неравенства вида (15,19) и (15,20) позволяют установить знаки производных $\left(\frac{d\mu_i}{dx_k}\right)_{P,\,T}$.

Наконец, совместное рассмотрение неравенств (15,15)—(15,17), (15,19) и (15,20) позволяет получить следующие условия:

$$\left.\begin{aligned} &(x_2^{(2)} - x_2^{(1)})(\operatorname{tg}\beta - \operatorname{tg}\alpha)\,\varphi_1 > 0, \\ &(x_1^{(2)} - x_1^{(1)})(\operatorname{ctg}\beta - \operatorname{ctg}\alpha)\,\varphi_2 > 0. \end{aligned}\right\} \tag{15,21}$$

Последние два неравенства могут быть полезными для нахождения знаков φ_1 и φ_2 в точке B.

Неравенства (15,21) могут быть отнесены к любой из двух сосуществующих фаз. Однако надо иметь в виду, что величины φ_1 и φ_2 при этом будут принимать различные значения: $\varphi_1^{(12)}$ и $\varphi_2^{(12)}$ для 1-й фазы и $\varphi_1^{(21)}$ и $\varphi_2^{(21)}$ для 2-й фазы, где

$$\left.\begin{aligned} \varphi_1^{(12)} &\equiv \zeta_{11}^{(1)}\left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right) + \zeta_{12}^{(1)}\left(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}\right), \\ \varphi_2^{(12)} &\equiv \zeta_{12}^{(1)}\left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right) + \zeta_{22}^{(1)}\left(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}\right), \\ \varphi_1^{(21)} &\equiv \zeta_{11}^{(2)}\left(x_1^{(1)} - x_1^{(2)}\right) + \zeta_{12}^{(2)}\left(x_2^{(1)} - x_2^{(2)}\right), \\ \varphi_2^{(21)} &\equiv \zeta_{12}^{(2)}\left(x_1^{(1)} - x_1^{(2)}\right) + \zeta_{22}^{(2)}\left(x_2^{(1)} - x_2^{(2)}\right). \end{aligned}\right\} \tag{15,22}$$

§ 2. Экстремумы химических потенциалов

Рассмотрим первоначально вопрос об экстремумах химических потенциалов на примере тройных двухфазных систем, а затем в более общем виде [4, 85, 88].

Для этого обратимся к уравнениям (15,5)—(15,7).

При анализе указанных уравнений следует учесть, что дифференциалы химических потенциалов двух компонентов при одном и том же составе фазы не могут вместе обращаться в нуль. Действительно, из уравнений (15,2) и (15,3) следует, что при обращении в нуль дифференциалов химических потенциалов двух компонентов становится равным нулю и дифференциал химического потенциала третьего компонента, что противоречит условию устойчивости (15,1).

Отметим также, что концентрационные определители в уравнениях (15,5)—(15,7) по своему физическому смыслу не могут обращаться в бесконечность и что одновременное обращение в нуль двух различных концентрационных определителей означает равенство составов сосуществующих фаз, т. е. обращение изотермы-изобары в точку экстремума давления и температуры сосуществования фаз.

Из уравнений (15,5)—(15,7) следует, что химический потенциал каждого из компонентов тройной двухфазной системы при изменении ее состава по изотерме-изобаре проходит через экстремум, если соответствующий концентрационный определитель, стоящий в числителе правой части этих уравнений, обращается в нуль.

Каждый из концентрационных определителей в рассматриваемых уравнениях обращается в нуль тогда, когда отношения молярных долей двух компонентов, для которых записан определитель, в сосуществующих фазах становятся одинаковыми.

Поэтому условие экстремума химического потенциала каждого из трех компонентов имеет следующий вид:

$$d\mu_1 = 0, \quad \text{когда} \quad \frac{x_2^{(2)}}{x_3^{(2)}} = \frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}}, \qquad (15,23)$$

$$d\mu_2 = 0, \quad \text{когда} \quad \frac{x_1^{(2)}}{x_3^{(2)}} = \frac{x_1^{(1)}}{x_3^{(1)}}; \qquad (15,24)$$

$$d\mu_3 = 0, \quad \text{когда} \quad \frac{x_1^{(2)}}{x_2^{(2)}} = \frac{x_1^{(1)}}{x_2^{(1)}}. \qquad (15,25)$$

Таким образом, можно сформулировать следующее общетермодинамическое положение:

при изменении состава тройных двухфазных систем по изотермам-изобарам сосуществования фаз химический потенциал данного компонента проходит через экстремум,

если отношения молярных долей двух других компонентов в сосуществующих фазах становятся одинаковыми.

Следовательно, в треугольнике составов фигуративные точки сосуществующих фаз, отвечающие экстремуму химического потенциала данного компонента, будут лежать на одной секущей, выходящей из вершины треугольника, соответствующей этому компоненту. Так, если составы фаз отвечают экстремуму химического потенциала 1-го компонента (A_1), то фигуративные точки рассматриваемых фаз (например, B и B') лежат на секущей, выходящей из вершины A_1 треугольника составов (рис. 15.2, *а*).

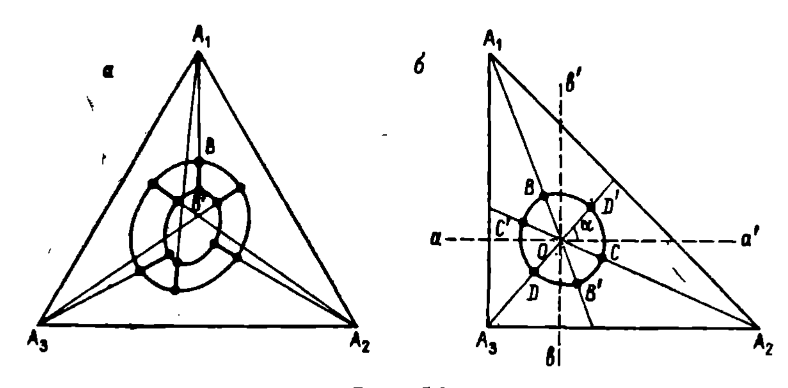


Рис. 15.2

Таким образом, нода, соединяющая фигуративные точки фаз, которым отвечает экстремум химического потенциала, совпадает с секущей.

Для замкнутых изотерм-изобар, очевидно, существует по крайней мере по две секущих, выходящих из каждой вершины концентрационного треугольника и совпадающих с нодами (см. рис. 15.2, *а*). В этом случае при движении по замкнутой изотерме-изобаре химический потенциал каждого из компонентов тройной двухфазной системы может проходить через экстремум дважды. Как будет показано ниже, одна из точек экстремума отвечает максимуму химического потенциала, а другая — минимуму.

Сформулированное общее правило, устанавливающее положение экстремумов химических потенциалов компонентов тройных двухфазных систем, применимо, в частности, к системам раствор (1) — пар (2).

Если пар идеален, то

$$(d\mu_i)_{P,\,T} = RTd\ln P_i, \qquad (15{,}26)$$

где P_i — парциальное давление i-го компонента.

Поэтому для тройных растворов, находящихся в равновесии с идеальным паром, справедливо следующее правило:

при изотермо-изобарическом изменении состава тройного раствора, находящегося в равновесии с паром, парциальное давление пара данного компонента проходит через экстремум, когда отношения молярных долей остальных двух компонентов в растворе и паре становятся равными.

Равенство (15,26) можно записать иначе:

$$(d\mu_i)_{P,\,T} = RTd\ln x_i^{(2)}. \qquad (15,27)$$

Отсюда следует, что если химический потенциал i-го компонента принимает экстремальное значение, то молярная доля этого компонента на изотерме-изобаре в переменных состава идеального пара тоже принимает экстремальное значение. Иначе говоря, экстремумы химического потенциала данного компонента и его молярной доли в идеальном паре совпадают. Для реальных фаз это не имеет места. Согласно изложенному, экстремуму молярной доли в идеальном паре должна отвечать нода, совпадающая с секущей. Этот результат ранее был получен с помощью одной из теорем для фазовых эффектов.

Согласно равенству (15,27), первое уравнение в системе (15,5) можно записать следующим образом [89, 90]:

$$\left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}}\right)_{P,\,T} = -\frac{\dfrac{x_1^{(1)}}{x_1^{(2)}} - \dfrac{x_3^{(1)}}{x_3^{(2)}}}{\dfrac{x_2^{(1)}}{x_2^{(2)}} - \dfrac{x_3^{(1)}}{x_3^{(2)}}}. \qquad (15,28)$$

Из этого уравнения, являющегося дифференциальным уравнением семейства изотермо-изобарических кривых составов в переменных идеальной фазы, непосредственно вытекает правило относительно расположения ноды для точки экстремума молярной доли.

§ 3. Об изотермо-изобарических изменениях химических потенциалов компонентов тройных двухфазных систем, одна из фаз которых имеет постоянный состав

Рассмотрим наиболее сложный вид систем указанного типа, а именно—тройные растворы (или расплавы), сосуществующие с твердой фазой, образованной тройным соединением $(A_1)_{\nu_1}(A_2)_{\nu_2}(A_3)_{\nu_3}$ [85].

Для фазы постоянного состава уравнение Гиббса—Дюгема не имеет смысла. Однако если учесть, что при изменении состава раствора (расплава) по изотерме-изобаре растворимости (линии ликвидуса) тройного соединения химический потенциал последнего остается постоянным, а также если принять во внимание, что существует равновесие в растворе между сое-

динением и компонентами, его образующими, то можно получить следующее равенство:

$$d\mu^{(1)} = d\mu^{(2)} = \nu_1 d\mu_1^{(2)} + \nu_2 d\mu_2^{(2)} + \nu_3 d\mu_3^{(2)}, \tag{15,29}$$

где $\mu^{(1)}$ и $\mu^{(2)}$ — химические потенциалы тройного соединения в твердой и жидкой фазах соответственно; $\mu_i^{(2)}$ — химические потенциалы компонентов в жидкой фазе; ν_i — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \nu_3 A_3 \rightleftarrows (A_1)_{\nu_1} (A_2)_{\nu_2} (A_3)_{\nu_3}. \tag{15,30}$$

После деления левой и правой частей уравнения (15,29) на сумму стехиометрических коэффициентов $\sum_{i=1}^{3} \nu_i$ получим

$$x_1^{(1)} d\mu_1^{(2)} + x_2^{(1)} d\mu_2^{(2)} + x_3^{(1)} d\mu_3^{(2)} = 0, \tag{15,31}$$

где $x_i^{(1)}$ — молярная доля i-го компонента в твердой фазе (соединении), являющаяся постоянной величиной.

Следует отметить, что выражение (15,31) не является уравнением Гиббса—Дюгема, хотя внешне и похоже на него.

Очевидно, что условие устойчивости (15,1) и уравнение Гиббса—Дюгема (15,3), записанные в переменных состава раствора, применимы без оговорок. Поэтому, дополнив уравнение (15,31) выражениями

$$dx_1^{(2)} d\mu_1^{(2)} + dx_2^{(2)} d\mu_2^{(2)} + dx_3^{(2)} d\mu_3^{(2)} > 0, \tag{15,32}$$

$$x_1^{(2)} d\mu_1^{(2)} + x_2^{(2)} d\mu_2^{(2)} + x_3^{(2)} d\mu_3^{(2)} = 0, \tag{15,33}$$

получим систему трех соотношений.

Совместное решение этой системы двух равенств и одного неравенства будет отвечать таким изменениям химических потенциалов компонентов системы, которые они испытывают при изменении состава раствора по изотермам-изобарам растворимости соединения.

Формальное отличие ранее полученной системы выражений (15,1)—(15,3) от системы (15,31)—(15,33) состоит только в том, что в последнем случае молярные доли компонентов 1-й фазы $x_i^{(1)}$ должны рассматриваться как постоянные величины, а дифференциалы химических потенциалов необходимо относить только ко 2-й фазе (раствору).

Так же, как и в общем случае, из двух последних выражений системы (15,31)—(15,33) можно получить выражения для дифференциалов химических потенциалов, вполне аналогичные равенствам (15,5)—(15,7).

Принимая во внимание эти равенства и те замечания, которые были сделаны при их анализе, можно сформулировать следующее положение:

при изменении состава тройного раствора по изотерме-изобаре растворимости тройного соединения, содержащего все три компонента раствора, химический потенциал каждого из компонентов раствора будет проходить через экстремум, когда отношения молярных долей двух других компонентов в растворе и в соединении становятся одинаковыми.

На треугольнике составов экстремум химического потенциала данного компонента будет отвечать точке пересечения изотермы-изобары растворимости с секущей, проведенной из соответствующей вершины треугольника через фигуративную точку соединения.

На рис. 15.2, *б* изображена изотерма-изобара растворимости тройного соединения, фигуративная точка которого отмечена буквой *O*. Точкам *B* и *B'* отвечают экстремальные значения химического потенциала 1-го компонента, точкам *C* и *C'* — 2-го компонента и точкам *D* и *D'* — 3-го компонента.

Общее решение системы соотношений (15,31)—(15,33), очевидно, не будет отличаться по форме от решения системы выражений (15,1)—(15,3). Поэтому условия (15,11)—(15,13) остаются справедливыми и для данного случая. Однако для систем, одна из фаз которых имеет постоянный состав, эти условия могут быть преобразованы.

Если учесть, что молярные доли $x_1^{(1)}$ и $x_2^{(1)}$ постоянны, то неравенство (15,11) можно записать следующим образом:

$$\left[\left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right) d\left(x_1^{(2)}-x_1^{(1)}\right)-\left(x_1^{(2)}-x_1^{(1)}\right) d\left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right)\right] d\mu_1^{(2)} \lesseqgtr 0, \tag{15,34}$$

если

$$\frac{x_2^{(2)}}{x_3^{(2)}} \gtreqless \frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}}. \tag{15,35}$$

После деления левой и правой частей неравенства (15,34) на положительную величину $\left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right)^2$ получим в квадратных скобках этого выражения дифференциал отношения $\frac{x_1^{(2)}-x_1^{(1)}}{x_2^{(2)}-x_2^{(1)}}$, и поэтому неравенство можно записать так:

$$d\left(\frac{x_1^{(2)}-x_1^{(1)}}{x_2^{(2)}-x_2^{(1)}}\right) d\mu_1^{(2)} \gtreqless 0, \quad \text{если} \quad \frac{x_2^{(2)}}{x_3^{(2)}} \gtreqless \frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}}. \tag{15,36}$$

После аналогичных преобразований неравенств (15,12) и (15,13) получим

$$d\left(\frac{x_1^{(2)}-x_1^{(1)}}{x_2^{(2)}-x_2^{(1)}}\right) d\mu_2^{(2)} \gtreqless 0, \quad \text{если} \quad \frac{x_3^{(2)}}{x_1^{(2)}} \gtreqless \frac{x_3^{(1)}}{x_1^{(1)}}, \tag{15,37}$$

и

$$d\left(\frac{x_1^{(2)}-x_1^{(1)}}{x_2^{(2)}-x_2^{(1)}}\right) d\mu_3^{(2)} \gtrless 0, \quad \text{если} \quad \frac{x_1^{(2)}}{x_2^{(2)}} \gtrless \frac{x_1^{(1)}}{x_2^{(1)}} . \qquad (15,38)$$

Условия (15,36)—(15,38) устанавливают связь между изменением состава раствора, насыщенного тройным соединением, и изменениями химических потенциалов компонентов.

Вскроем геометрический смысл полученных условий. Проследим, как изменяется величина химического потенциала одного из компонентов (например, 1-го) при изменении состава раствора по изотерме-изобаре (см. рис. 15.2, *б*).

В неравенстве (15,36) под знаком дифференциала содержится отношение разностей молярных долей, которое, как очевидно, равно тангенсу угла наклона ноды α относительно оси aa', параллельной стороне A_2A_3 треугольника составов:

$$\operatorname{tg}\alpha \equiv \frac{x_1^{(2)}-x_1^{(1)}}{x_2^{(2)}-x_2^{(1)}} . \qquad (15,39)$$

Поэтому условие (15,36) можно записать следующим образом:

$$d(\operatorname{tg}\alpha)\, d\mu_1^{(2)} \gtrless 0, \quad \text{если} \quad \frac{x_2^{(2)}}{x_3^{(2)}} \gtrless \frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}} . \qquad (15,40)$$

В точках B и B' выполняется условие

$$\frac{x_2^{(2)}}{x_3^{(2)}} = \frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}} ,$$

и поэтому им отвечают экстремальные значения химического потенциала 1-го компонента.

На участке изотермы-изобары $BD'CB'$ выполняется условие

$$\frac{x_2^{(2)}}{x_3^{(2)}} > \frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}} ,$$

и, следовательно, для него справедливо неравенство

$$d(\operatorname{tg}\alpha)\, d\mu_1^{(2)} > 0. \qquad (15,41)$$

При движении из точки B через точки D' и C к точке B' величина $\operatorname{tg}\alpha$ уменьшается. Поэтому в силу неравенства (15,41) химический потенциал 1-го компонента при движении по изотерме-изобаре в указанном направлении уменьшается.

На участке изотермы-изобары $BC'DB'$ выполняется условие

$$\frac{x_2^{(2)}}{x_3^{(2)}} < \frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}} ,$$

и, следовательно, справедливо неравенство

$$d(\operatorname{tg}\alpha)\, d\mu_1^{(2)} < 0. \qquad (15,42)$$

При движении по изотерме-изобаре от точки B' через точки D и C' к точке B величина $\operatorname{tg}\alpha$ уменьшается. Поэтому, согласно последнему неравенству, химический потенциал 1-го компонента при этом должен возрастать.

В точках пересечения изотермы-изобары с осью bb' величина $\operatorname{tg}\alpha$ скачком изменяется от $-\infty$ $(+\infty)$ до $+\infty$ $(-\infty)$. Однако в этих точках ход изменения химического потенциала 1-го компонента, как нетрудно показать с помощью (15,11), остается прежним.

Таким образом, в точке B химический потенциал 1-го компонента имеет наибольшее значение, или максимум, а в точке B' — наименьшее значение, или минимум. Химический потенциал будет принимать в указанных точках экстремальные значения, если тройное соединение диссоциирует в растворе. На рис. 15.2, *б* изображена изотерма-изобара растворимости, отвечающая этому случаю.

Аналогичным образом можно показать, что точкам C и C' будут отвечать соответственно максимум и минимум химического потенциала 2-го компонента (A_2), а точкам D и D' — максимум и минимум химического потенциала 3-го компонента (A_3).

На основании вышеизложенного можно сформулировать следующее правило:

при изменении состава раствора по изотерме-изобаре растворимости тройного соединения химический потенциал данного компонента раствора проходит через экстремум в точках пересечения изотермы-изобары с секущей, идущей из соответствующей данному компоненту вершины треугольника составов через фигуративную точку тройного соединения; максимум имеет место, если точка пересечения расположена между указанной вершиной треугольника и фигуративной точкой тройного соединения, минимум — если точка пересечения расположена дальше от вершины треугольника, чем фигуративная точка соединения.

При движении по изотерме-изобаре от точки, отвечающей максимуму, к точке, отвечающей минимуму, химический потенциал данного компонента непрерывно уменьшается. Это положение справедливо для любого участка изотермы-изобары и независимо от ее формы. В некоторых случаях может оказаться, что молярная доля в растворе и химический потенциал данного компонента изменяются в противоположных направлениях. Весьма часто некоторые из точек пересечения изотерм-изобар с вышеуказанными секущими отвечают метастабильным или нереализуемым состояниям системы. Однако и в этих случаях для реализуемых участков изотерм-изобар установленные выше правила остаются в силе.

На рис. 15.3 представлен реализуемый участок изотермы-изобары растворимости тройного соединения (кривая KLM).

При движении по изотерме-изобаре от точки K к точке M химический потенциал 1-го компонента непрерывно уменьшается; химический потенциал 2-го компонента увеличивается; химический потенциал 3-го компонента сначала увеличивается до точки L, затем, пройдя через максимум в точке L, уменьшается.

Обратимся теперь к обсуждению более частных типов систем, имеющих одно- или двухкомпонентные твердые фазы.

Для насыщенных тройных растворов, находящихся в равновесии, например, с двойным соединением $(A_1)_{\nu_1}(A_3)_{\nu_3}$, выражения (15,5) — (15,7) принимают следующий вид:

$$d\mu_1^{(2)} = -\frac{x_3^{(1)}}{x_1^{(1)}}\, d\mu_3^{(2)}, \tag{15,43}$$

$$d\mu_2^{(2)} = -\frac{\begin{vmatrix} x_1^{(2)} & x_3^{(2)} \\ x_1^{(1)} & x_3^{(1)} \end{vmatrix}}{x_2^{(2)} x_3^{(1)}}\, d\mu_1^{(2)} = \frac{\begin{vmatrix} x_1^{(2)} & x_3^{(2)} \\ x_1^{(1)} & x_3^{(1)} \end{vmatrix}}{x_1^{(1)} x_2^{(2)}}\, d\mu_3^{(2)}. \tag{15,44}$$

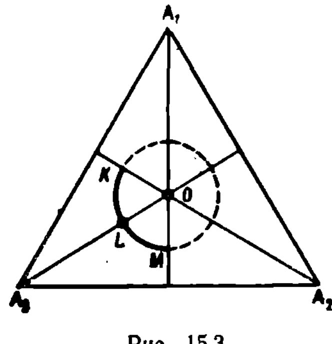


Рис. 15.3

Из равенств (15,43) и (15,44) и условия устойчивости (15,1) следует, что $d\mu_1^{(2)}$ и $d\mu_3^{(2)}$ не могут быть равными нулю, а $d\mu_2^{(2)}$ равен нулю, когда

$$\frac{x_3^{(2)}}{x_1^{(2)}} = \frac{x_3^{(1)}}{x_1^{(1)}}. \tag{15,45}$$

В рассматриваемом случае предполагается, что молярная доля 2-го компонента в растворе $x_2^{(2)}$ принимает любые значения за исключением нуля. Иными словами, рассматривается изотерма-изобара растворимости бинарного соединения в области его сосуществования с тройным раствором.

Как видно из равенств (15,43) — (15,45), при изменении состава тройного раствора по изотерме-изобаре растворимости двойного соединения через экстремум может проходить только химический потенциал компонента, отсутствующего в твердой фазе.

Если принять во внимание, что в рассматриваемом случае $x_2^{(1)} = 0$, то условия (15,36) — (15,38) можно записать следующим образом:

$$d\left(\frac{x_1^{(2)} - x_1^{(1)}}{x_2^{(2)}}\right) d\mu_1^{(2)} > 0, \text{ так как } \frac{x_2^{(2)}}{x_3^{(2)}} > \frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}} = 0; \tag{15,46}$$

$$d\left(\frac{x_1^{(2)} - x_1^{(1)}}{x_2^{(2)}}\right) d\mu_2^{(2)} \gtrless 0, \text{ если } \frac{x_3^{(2)}}{x_1^{(2)}} \gtrless \frac{x_3^{(1)}}{x_1^{(1)}}; \tag{15,47}$$

$$d\left(\frac{x_1^{(2)}-x_1^{(1)}}{x_2^{(2)}}\right)d\mu_3^{(2)}<0, \text{ так как } \frac{x_1^{(2)}}{x_2^{(2)}}<\frac{x_1^{(1)}}{x_2^{(1)}}=\infty. \quad (15,48)$$

На треугольнике составов (рис. 15.4) изображена изотерма-изобара растворимости BCD двойного соединения $(A_1)_{\nu_1}(A_3)_{\nu_3}$.

Как видно из рис. 15.4, отношение $\frac{x_1^{(2)}-x_1^{(1)}}{x_2^{(2)}}$ равно тангенсу угла между нодой и стороной треугольника A_2A_3. При движении по изотерме-изобаре от точки B к точке D тангенс угла наклона ноды убывает. Поэтому при движении по изотерме-изобаре в указанном направлении химический потенциал 1-го компонента, согласно условию (15,46), убывает, а химический потенциал 3-го компонента, согласно условию (15,48), возрастает. Нетрудно показать, что химический потенциал 2-го компонента при движении от точки B к точке D сначала возрастает, а затем, пройдя через максимум в точке C, убывает.

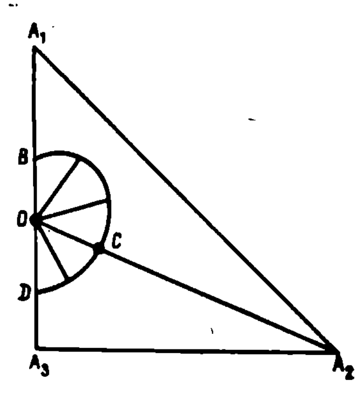


Рис. 15.4

Таким образом, для тройных растворов, насыщенных двойным соединением, справедливы следующие правила:

при изменении состава тройного раствора по изотерме-изобаре растворимости химические потенциалы компонентов, образующих двойное соединение, изменяются в противоположных направлениях; химический потенциал каждого из компонентов, содержащихся в твердой фазе, возрастает (убывает) при движении по изотерме-изобаре растворимости к фигуративной точке двойного раствора, более богатого (бедного) этим компонентом; химический потенциал компонента, отсутствующего в двойном соединении, проходит через максимум в точке пересечения изотермы-изобары с секущей, соединяющей фигуративную точку двойного соединения с соответствующей этому компоненту вершиной треугольника составов.

Наконец, рассмотрим простейший случай тройных двухфазных систем, когда твердая фаза содержит только один компонент. Предположим, что этим компонентом является 3-й. В этом случае неравенства (15,36) и (15,37) запишутся следующим образом:

$$d\left(\frac{x_1^{(2)}}{x_2^{(2)}}\right)d\mu_1^{(2)}>0, \text{ так как } \frac{x_2^{(2)}}{x_3^{(2)}}>\frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}}=0; \quad (15,49)$$

$$d\left(\frac{x_1^{(2)}}{x_2^{(2)}}\right)d\mu_2^{(2)}<0, \text{ так как } \frac{x_3^{(2)}}{x_1^{(2)}}<\frac{x_3^{(1)}}{x_1^{(1)}}=\infty. \qquad (15,50)$$

Условие (15,38) заменится следующим очевидным равенством:

$$d\mu_3^{(2)}=0. \qquad (15,51)$$

Условия (15,49) и (15,50) позволяют сформулировать следующие правила:

при изотермо-изобарическом изменении состава тройного раствора, насыщенного одним из его компонентов, химические потенциалы двух других компонентов изменяются в противоположных направлениях; химический потенциал каждого из компонентов, не содержащихся в твердой фазе, при изменении состава тройного раствора по изотерме-изобаре растворимости возрастает (убывает), если при этом насыщенный раствор обогащается (обедняется) данным компонентом по сравнению с другим компонентом, также отсутствующим в твердой фазе.

§ 4. Об изотермо-изобарических изменениях химических потенциалов компонентов систем, обе фазы которых имеют переменный состав

В задачу настоящего параграфа входит обсуждение вопроса о связи между изменениями химических потенциалов и составов фаз, когда обе сосуществующие фазы имеют переменный состав. Для решения этой задачи удобно использовать критерии устойчивости гетерогенных систем, которые были выведены в первой части [4, 88].

Как было показано, эти критерии устойчивости для изотермо-изобарических условий выглядят следующим образом:

$$\left(\frac{d\mu_i}{dx_i^{(g)}}\right)_{T,\,P,\,\frac{x_1^{(g)}}{x_n^{(g)}},\,\ldots,\,\frac{x_{i-1}^{(g)}}{x_n^{(g)}},\,\frac{x_{i+1}^{(g)}}{x_n^{(g)}},\,\ldots,\,\frac{x_{n-1}^{(g)}}{x_n^{(g)}}}>0. \qquad (3,63)$$

Для наглядности выводов первоначально рассмотрим поставленную задачу применительно к тройным двухфазным системам.

Из формулы (3,63) для тройных двухфазных систем вытекает следующее неравенство:

$$\left(\frac{d\mu_i}{dx_i^{(g)}}\right)_{T,\,P,\,\frac{x_k^{(g)}}{x_l^{(g)}}}>0, \qquad (15,52)$$

где $x_i^{(g)}$, $x_k^{(g)}$, $x_l^{(g)}$ — общие молярные доли, характеризующие состав тройной двухфазной системы в целом.

Неравенство (15,52) имеет следующий смысл:

химический потенциал данного компонента и его общее содержание в тройной двухфазной системе всегда изменяются симбатно, если при этом соблюдаются условия постоянства давления, температуры и отношения общих молярных долей двух других компонентов.

Разумеется, что аналогичное положение справедливо и для тройной гомогенной системы, для которой исчезает различие между общей молярной долей и молярной долей, относящейся к отдельной фазе.

В неравенстве (15,52) общую молярную долю нельзя заменить молярной долей, относящейся к той или иной фазе. Однако на его основе нетрудно установить связь между изменениями химических потенциалов компонентов и составов отдельных фаз.

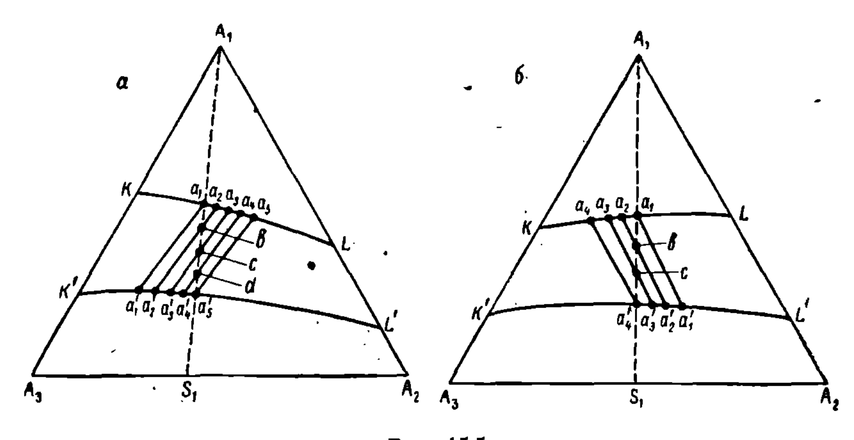


Рис. 15.5

На рис. 15.5, *а* кривые KL и $K'L'$ изображают изотермы-изобары в переменных состава сосуществующих фаз, фигуративные точки которых соединены нодами a_1a_1', a_2a_2', a_3a_3' и т. д.

Из вершины A_1 проведена вспомогательная секущая A_1S_1, пересекающая изотермы-изобары и ноды в точках a_1, b, c, d и a_5'. Точки, лежащие на секущей A_1S_1, отвечают системам с постоянным отношением молярных долей 2-го и 3-го компонентов и возрастающим содержанием 1-го компонента при движении по секущей от точки S_1 к вершине A_1. Таким образом, фигуративными точками a_1, b, c, d и a_5' представлен ряд тройных двухфазных систем, для которых при движении от точки a_5' через d, c, b к точке a_1 общая молярная доля 1-го компонента возрастает при постоянном отношении общих молярных долей 2-го и 3-го компонентов.

Согласно неравенству (15,52), фигуративным точкам a_5', d, c, b и a_1 будут отвечать последовательно возрастающие значения химического потенциала 1-го компонента.

При рассматриваемом изменении общего состава гетерогенной системы (т. е. при движении по секущей от a_5' к a_1) фигуративные точки сосуществующих фаз смещаются в направлениях от a_5 к a_1 по изотерме-изобаре KL и от a_5' к a_1' по изотерме-изобаре $K'L'$. Поэтому при расположении нод, изображенном на рис. 15.5, *а*, изменение состава, отвечающее движению по изотермам-изобарам справо налево, будет сопровождаться возрастанием химического потенциала 1-го компонента независимо от формы изотерм-изобар на участках a_1a_5 и $a_1'a_5'$. В частности, может оказаться, что содержание 1-го компонента в одной из сосуществующих фаз и его химический потенциал изменяются в противоположных направлениях.

Установленное направление изменения химического потенциала 1-го компонента будет сохраняться на всем протяжении изотерм-изобар KL и $K'L'$, если ни одна из нод не совпадает по направлению с секущей, выходящей из вершины A_1 концентрационного треугольника. Если, однако, окажется, что какие-нибудь точки изотерм-изобар KL и $K'L'$ будут связаны нодой, совпадающей по направлению с секущей, выходящей из вершины A_1, то в этих точках химический потенциал 1-го компонента, как ранее было показано, проходит через экстремум. Как различить по расположению нод тип экстремума, будет показано ниже.

Для сравнения на рис. 15.5, *б* представлены изотермы-изобары сосуществующих фаз, фигуративные точки которых соединены нодами, имеющими иной наклон по отношению к вспомогательной секущей A_1S_1, чем в предыдущем случае.

Благодаря иному наклону нод при движении фигуративной точки гетерогенной системы по секущей A_1S_1 в направлении от S_1 к A_1 фигуративные точки сосуществующих фаз будут двигаться слева направо, т. е. в противоположном направлении по сравнению с предыдущим случаем. Согласно неравенству (15,52), движению фигуративных точек сосуществующих фаз по изотермам-изобарам в направлении от точек a_4 к a_1 и от a_4' к a_1' будет отвечать возрастание химического потенциала 1-го компонента.

Для наглядности на рис. 15.5, *а*, *б* изображены диаграммы состояния с большим числом нод. Может оказаться, что экспериментальные данные не позволяют провести ноды так часто, как это показано на рисунках. Однако для установления направления изменения химических потенциалов этого и не требуется. Для каждой пары фигуративных точек сосуществующих фаз нетрудно установить направления изменений хими-

ческих потенциалов компонентов по взаимному расположению лишь одной ноды и вспомогательной секущей.

В качестве примера можно рассмотреть такой случай, когда для исследуемого участка изотерм-изобар имеется только одна нода, положение которой установлено экспериментально.

На рис. 15.6, *а, б* кривые KL и $K'L'$ изображают части изотерм-изобар сосуществующих фаз, фигуративные точки которых соединены нодами BB'. Рассмотрим, как изменяется химический потенциал 1-го компонента при движении по изотерме-изобаре KL. Для этого из вершины треугольника A_1 проведем через фигуративную точку B', лежащую на изотерме-изобаре $K'L'$, вспомогательную секущую A_1S_1. Последняя пересекает изотерму-изобару KL в точке C.

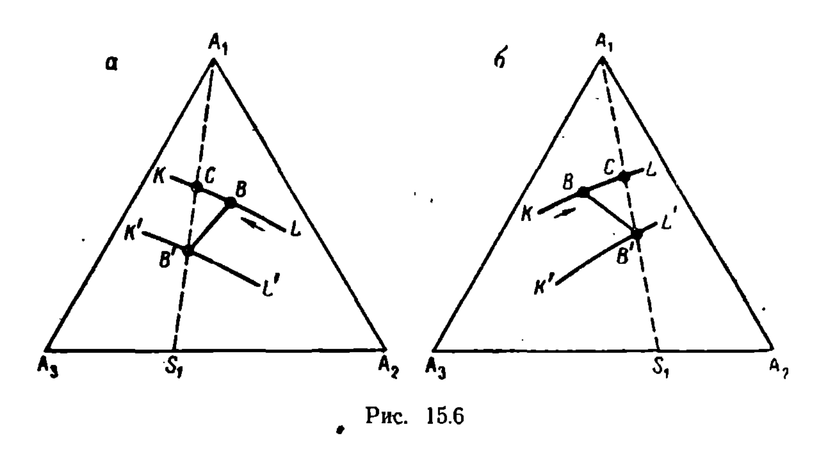


Рис. 15.6

На рис. 15.6, *а* нода BB' расположена справа от секущей A_1S_1, а на рис. 15.6, *б* аналогичная нода находится слева от секущей A_1S_1. Для каждой из представленных на рисунках систем возможен переход от состояний, которым отвечают точки B', к состояниям, которым отвечают точки C, путем увеличения общего содержания 1-го компонента при постоянном отношении общих молярных долей 2-го и 3-го компонентов (т. е. по секущей A_1S_1). В силу неравенства (15,52) этому переходу (от B' к C) будет отвечать возрастание химического потенциала 1-го компонента.

Очевидно, что при перемещении фигуративной точки состава гетерогенной системы по секущей A_1S_1 из B' в C фигуративная точка состава рассматриваемой фазы передвинется по изотерме-изобаре KL из положения B в положение C. Поэтому в обоих представленных на рис. 15.6, *а, б* случаях при движении по изотермам-изобарам KL от точек B к точкам C будет наблюдаться возрастание химического потенциала 1-го компонента.

Вышерассмотренные случаи позволяют рекомендовать следующий *метод установления направления изменений химических потенциалов компонентов тройных двухфазных систем:*

через одну из фигуративных точек следует провести вспомогательную секущую из вершины концентрационного треугольника, отвечающей компоненту, для которого устанавливается направление изменения химического потенциала; если при этом окажется, что все точки пересечения этой секущей с нодами и соответствующей изотермой-изобарой расположены между исходной точкой, через которую проведена секущая, и указанной вершиной треугольника, то эти точки будут отвечать бо́льшим значениям химического потенциала данного компонента по сравнению с тем значением, которое отвечает исходной фигуративной точке; если же указанные точки пересечения расположены дальше от вершины, чем фигуративная точка, через которую проходит секущая, то им будут отвечать меньшие значения химического потенциала данного компонента.

Как уже отмечалось, при движении по изотермам-изобарам химический потенциал данного компонента проходит через экстремум тогда, когда нода совпадает с секущей, которую можно провести из вершины треугольника составов, отвечающей данному компоненту. Сформулированные в настоящем параграфе выводы относительно связи между направлениями изменений химических потенциалов компонентов и расположением нод позволяют решить вопрос о том, каков тип экстремума химического потенциала.

На рис. 15.7, *а*, *б*, *в* изображены изотермы-изобары и ноды. Среди последних имеются такие, которые совпадают по направлениям с секущими, выходящими из вершины A_1. Изображенные на этих рисунках диаграммы различаются расположением нод, находящихся по соседству с нодами, совпадающими по направлению с соответствующими секущими.

Для случаев, представлённых на рис. 15.7, *а*, *б* химический потенциал 1-го компонента будет проходить через экстремум в точках B и B'. Из изложенного ранее следует, что расположение нод, изображенное на рис. 15.7, *а*, отвечает максимуму химического потенциала, а изображенное на рис. 15.7, *б* — минимуму химического потенциала.

На основании вышеизложенного можно прийти к следующим выводам:

максимум химического потенциала данного компонента имеет место тогда, когда ноды, расположенные по соседству с нодой, направление которой совпадает с направлением секущей, при своем продолжении пересекают последнюю в точках, лежащих по другую сторону от изотерм-изобар

по отношению к соответствующей вершине треугольника составов; минимум химического потенциала данного компонента наблюдается тогда, когда ноды, лежащие по соседству с нодой, направление которой совпадает с направлением секущей, пересекают при своем продолжении секущую в точках, расположенных между вершиной концентрационного треугольника и изотермами-изобарами.

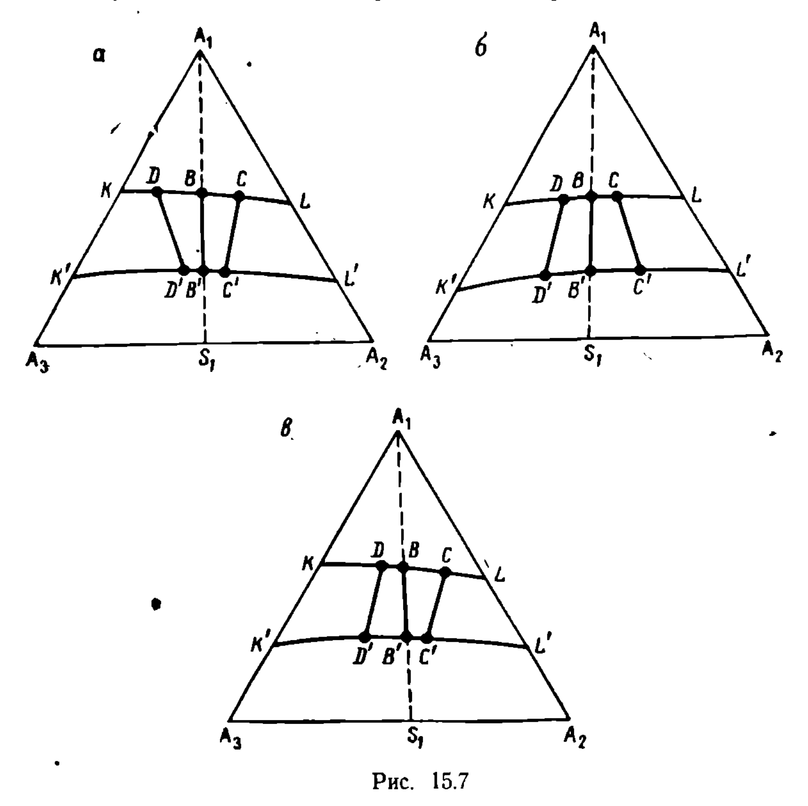


Рис. 15.7

Случаю, представленному на рис. 15.7, *в*, отвечает точка перегиба с горизонтальной касательной на кривой химического потенциала 1-го компонента, рассматриваемого как функция состава любой из сосуществующих фаз. Для этого случая характерно то, что ноды, которые расположены по соседству с нодой, совпадающей с секущей, пересекают при своем продолжении секущую по разные стороны от изотерм-изобар.

Приведенные выше соотношения позволяют сделать некоторые выводы относительно взаимного расположения нод и изотерм-изобар для тройных двухфазных систем, у которых одна из сосуществующих фаз ведет себя как идеальная.

Эти выводы применимы, например, к весьма распространенному типу гетерогенных систем реальный раствор (1) — идеальный пар (2). Для систем такого типа, согласно неравенству (15,52), справедливо следующее неравенство:

$$\left(\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(g)}}\right)_{T,\ P,\ \frac{x_2^g}{x_3^g}} > 0. \qquad (15,53)$$

Согласно этому неравенству, при указанных условиях общая молярная доля данного компонента гетерогенной системы и его молярная доля в идеальной фазе изменяются всегда симбатно. Поэтому для изменений молярных долей компонентов в идеальной фазе можно сделать выводы, совершенно аналогичные тем, которые были сделаны для изменений химических потенциалов в реальных фазах.

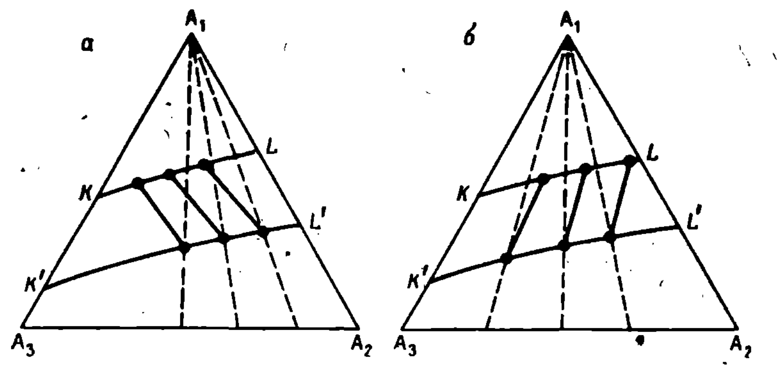


Рис. 15.8

В случае идеальных фаз расположение нод и направления изменений молярных долей компонентов взаимно связаны. В свою очередь направления изменения молярных долей непосредственно связаны с формой изотерм-изобар. Поэтому между расположением нод и ходом изотерм-изобар идеальных фаз существует определенная связь, вытекающая из условий устойчивости.

На рис. 15.8, *а*, *б* кривые *KL* изображают изотермы-изобары идеальной фазы (2-й), а кривые *K'L'* — изотермы-изобары другой сосуществующей фазы (1-й), не идеальной в общем случае. Кривые *KL* на рис. 15.8, *а*, *б* идут так, что молярная доля 1-го компонента увеличивается при движении в направлении от точек *K* к точкам *L*.

Системы, представленные на этих рисунках, различаются расположением нод относительно вспомогательных секущих, которые можно провести из вершины треугольника A_1 через фигуративные точки изотерм-изобар *K'L'*.

При движении слева направо по изотерме-изобаре KL, изображенной на рис. 15.8, *а*, молярная доля 1-го компонента в идеальной фазе, согласно неравенству (15,53), должна возрастать. Ход изотермы-изобары и расположение нод относительно вспомогательных секущих на рис. 15.8, *а* удовлетворяют этому требованию. Легко заметить, что ход изотермы-изобары KL, изображенной на рис. 15.8, *б*, не согласуется с расположением нод. Действительно, при изображенном расположении нод молярная доля 1-го компонента в идеальной фазе при движении по изотерме-изобаре KL слева направо должна уменьшаться. Между тем, ход изображенной на рис. 15.8, *б* изотермы-изобары KL таков, что при движении по ней слева направо молярная доля 1-го компонента в идеальной фазе должна возрастать. Поэтому ход изотермы-изобары KL, изображенный на рис. 15.8, *б*, является невозможным при данном расположении нод.

Если принять во внимание направления изменений молярных долей всех трех компонентов идеальной фазы, то можно выделить сектор, в котором должна располагаться соответствующая нода.

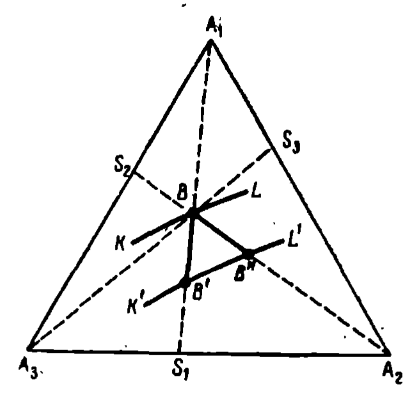


Рис. 15.9

На рис. 15.9 кривая KL изображает изотерму-изобару идеальной фазы. При движении по этой изотерме-изобаре в окрестности точки B в направлении от K к L молярные доли 1-го и 2-го компонентов возрастают, а молярная доля 3-го компонента убывает. При таком ходе изотермы-изобары нода, выходящая из точки B, должна располагаться в секторе $B'BB''$.

Действительно, если учесть направление изменения молярной доли 1-го компонента при движении по изотерме-изобаре, то, согласно ранее сделанным выводам, нода, выходящая из точки B, должна располагаться в треугольнике $A_1S_1A_2$. Направление же изменения молярной доли 2-го компонента требует того, чтобы нода располагалась в треугольнике $A_2S_2A_3$. Нода будет удовлетворять обоим требованиям лишь в том случае, если она будет проходить в секторе $B'BB''$. Поскольку в точке B молярные доли, а следовательно, и химические потенциалы ни одного из компонентов не проходят через экстремум, то нода, находясь в секторе $B'BB''$, не может совпадать ни с одной из границ сектора — отрезком BB' или BB''.

Обсуждение закономерностей изменений химических потенциалов при изотермо-изобарическом изменении состава системы проводилось на примере химического потенциала 1-го компонента. Совершенно очевидно, что установленные положения справедливы и для химических потенциалов двух других компонентов. Для того чтобы выявить направления их изменений, необходимо провести вспомогательные секущие из вершин треугольника составов A_2 и A_3.

Таким образом, установленные правила позволяют выявить ход изменений химических потенциалов всех компонентов тройной двухфазной системы. Эти правила являются общетермодинамическими и приложимы к системам любого типа.

§ 5. Метод третьего компонента.

Уравнения (15,2)—(15,3) и вытекающие из них уравнения (15,5) — (15,7) имеют важное практическое значение. Они позволяют по данным о составах сосуществующих фаз и об изменениях химического потенциала только одного компонента рассчитать изменения химических потенциалов, парциальных давлений и активностей всех остальных компонентов гетерогенной системы, являющейся моновариантной при изотермо-изобарических условиях.

Так, в случае водных солевых n-компонентных систем, содержащих $n-1$ фаз, по данным о давлении пара воды насыщенных растворов и составах фаз при помощи формул (15,5) — (15,7) и аналогичных им можно вычислить изменения химических потенциалов и активностей всех солей во всех жидких и твердых фазах переменного состава при изотермо-изобарическом изменении состава системы.

Вышесказанное может быть положено в основу метода изучения термодинамических свойств твердых растворов [85, 91, 92]. Рассмотрим случай, когда твердая фаза переменного состава тройной двухфазной системы содержит только два компонента (например, изоморфная смесь двух солей). Предположим, что твердая фаза состоит из 1-го и 2-го компонентов и молярные доли последних равны $x_1^{(1)}$ и $x_2^{(1)}$.

Необходимые данные для вычислений изменений химических потенциалов 1-го и 2-го компонентов в твердой фазе при изотермо-изобарическом изменении состава последней могут быть получены путем изучения растворимости твердого раствора в каком-либо жидком растворителе (третьем компоненте) и исследования зависимости химического потенциала растворителя от состава. Изменения химического потенциала растворителя могут быть найдены методом измерения давления пара и другими методами определения изменений химических потенциалов.

Поскольку 3-й компонент в твердой фазе отсутствует, уравнения (15,5) и (15,6) принимают вид

$$d\mu_1^{(1)} = \frac{x_2^{(1)} x_3^{(2)}}{x_1^{(1)} x_2^{(2)} - x_1^{(2)} x_2^{(1)}} d\mu_3^{(2)}, \tag{15,54}$$

$$d\mu_2^{(1)} = -\frac{x_1^{(1)} x_3^{(2)}}{x_1^{(1)} x_2^{(2)} - x_1^{(2)} x_2^{(1)}} d\mu_3^{(2)}. \tag{15,55}$$

Так как для изотермо-изобарических условий справедливо

$$(d\mu_i)_{P,\,T} = RT\, d \ln a_i, \tag{15,56}$$

где a_i — активность i-го компонента, то интегрирование уравнений (15,54) и (15,55) приводит к следующим результатам:

$$\Delta\mu_1^{(1)} = RT \ln a_1^{(1)},$$

где

$$\ln a_1^{(1)} = \int\limits_{x_1^{(1)}=1}^{x_1^{(1)}} \frac{x_2^{(1)} x_3^{(2)}}{x_1^{(1)} x_2^{(2)} - x_1^{(2)} x_2^{(1)}} d \ln a_3^{(2)}, \tag{15,57}$$

$$\Delta\mu_2^{(1)} = RT \ln a_2^{(1)},$$

где

$$\ln a_2^{(1)} = -\int\limits_{x_2^{(1)}=1}^{x_2^{(1)}} \frac{x_1^{(1)} x_3^{(2)}}{x_1^{(1)} x_2^{(2)} - x_1^{(2)} x_2^{(1)}} d \ln a_3^{(2)}. \tag{15,58}$$

Если активность растворителя $a_3^{(2)}$ определялась путем измерения его давления пара над насыщенным раствором двойного твердого раствора, то

$$d \ln a_3 = d \ln P_3, \tag{15,59}$$

где P_3 — давление пара растворителя. Тогда формулы (15,57) и (15,58) можно записать следующим образом:

$$\ln a_1^{(1)} = \int\limits_{x_1^{(1)}=1}^{x_1^{(1)}} \frac{x_2^{(1)} x_3^{(2)}}{x_1^{(1)} x_2^{(2)} - x_1^{(2)} x_2^{(1)}} d \ln P_3, \tag{15,60}$$

$$\ln a_2^{(1)} = -\int\limits_{x_2^{(1)}=1}^{x_2^{(1)}} \frac{x_1^{(1)} x_3^{(2)}}{x_1^{(1)} x_2^{(2)} - x_1^{(2)} x_2^{(1)}} d \ln P_3. \tag{15,61}$$

Как видно из уравнений (15,57) и (15,58), (15,60) и (15,61), для вычисления активностей компонентов в твердом растворе необходимо определить составы сосуществующих тройного жидкого и двойного твердого растворов, а также активность растворителя в жидкой фазе.

Если экспериментальное определение указанных величин осуществлено для нескольких температур, то можно также вычислить для двойного твердого раствора изобарный потенциал смешения ζ^M, избыточный изобарный потенциал ζ^E, энтропию смешения η^M и избыточную энтропию η^E.

Первые две величины определяются по формулам:

$$\zeta^M \equiv RT(x_1^{(1)} \ln a_1^{(1)} + x_2^{(1)} \ln a_2^{(1)}), \tag{15,62}$$

$$\zeta^E \equiv \zeta^M - \zeta^{id} = RT(x_1^{(1)} \ln f_1^{(1)} + x_2^{(1)} \ln f_2^{(1)}), \tag{15,63}$$

где ζ^{id} — изобарный потенциал идеального двойного твердого раствора.

Величина η^M определяется по формуле

$$\eta^M \equiv -\left(\frac{\partial \zeta^M}{\partial T}\right)_{P,\, x_1^{(1)}} = -R(x_1^{(1)} \ln a_1^{(1)} + x_2^{(1)} \ln a_2^{(1)}) - \\ -RT\left[x_1^{(1)}\left(\frac{\partial \ln a_1^{(1)}}{\partial T}\right)_{P,\, x_1^{(1)}} + x_2^{(1)}\left(\frac{\partial \ln a_2^{(1)}}{\partial T}\right)_{P,\, x_1^{(1)}}\right]; \tag{15,64}$$

а величина η^E по формуле

$$\eta^E \equiv \eta^M - \eta^{id} = -R(x_1^{(1)} \ln f_1^{(1)} + x_2^{(1)} \ln f_2^{(1)}) - \\ -RT\left[x_1^{(1)}\left(\frac{\partial \ln f_1^{(1)}}{\partial T}\right)_{P,\, x_1^{(1)}} + x_2^{(1)}\left(\frac{\partial \ln f_2^{(1)}}{\partial T}\right)_{P,\, x_1^{(1)}}\right], \tag{15,65}$$

где η^{id} — энтропия идеального двойного твердого раствора.

Обсуждаемый метод определения изменений химических потенциалов является косвенным. Прямые методы часто или совсем не применимы для исследования некоторых (в особенности солевых) твердых растворов, или имеют ограниченную концентрационную область приложения. Рассматриваемый метод осуществим во многих случаях и, как правило, представляет возможность получить данные для всего интервала составов.

Отметим также, что сравнение данных, полученных с помощью прямых методов и метода третьего компонента, имеет большое значение для выяснения вопроса о том, насколько достигается состояние равновесия между твердой фазой переменного состава и жидким раствором.

Одним из преимуществ рассматриваемого метода, по сравнению с некоторыми предложенными ранее [93], является то, что он не требует при расчетах прибегать к каким-либо дополнительным предположениям о свойствах изучаемых систем, кроме тех, которые обычно делаются при определении коэффициентов активности (идеальное поведение пара при низких давлениях и т. п.). В этом смысле данный метод является строго термодинамическим.

Однако метод третьего компонента имеет ряд ограничений и поэтому не является универсальным.

Так, например, не всегда можно для данного бинарного твердого раствора подобрать такой растворитель, химический потенциал которого изменяется достаточно заметно при изменении состава системы. В случае малых изменений химического потенциала растворителя расчет может приводить к слишком большим погрешностям в значениях определяемых величин. Это может иметь место, например, при приблизительно одинаковых и сравнительно малых растворимостях компонентов твердого раствора в жидком растворителе или при практически равном распределении компонентов твердого раствора между твердой и жидкой фазами.

Последнее объясняется тем, что при одинаковом распределении 1-го и 2-го компонентов между двумя сосуществующими фазами химический потенциал третьего компонента (растворителя) имеет экстремум и

$$d\mu_3^{(2)} = 0.$$

Наконец, необходимо отметить, что компонент, выбранный в качестве растворителя, не должен образовывать с компонентами исследуемого двойного твердого раствора тройных твердых растворов.

При образовании тройного твердого раствора рассматриваемый метод применим уже не к двойному раствору, для которого желательно определить коэффициенты активности, а к образовавшемуся тройному твердому раствору.

§ 6. Применение критериев устойчивости относительно непрерывных изменений состояния фаз к функциям смешения

Выше был рассмотрен вопрос об изменении химических потенциалов при изотермо-изобарическом изменении состава. Наряду с уравнением Гиббса—Дюгема в основу обсуждения этого вопроса были положены критерии устойчивости относительно бесконечно малых изменений состояния.

К существенным следствиям приводит приложение критериев устойчивости к термодинамическим функциям смешения или, иначе говоря, к функциям образования фаз переменного состава [94].

Любая термодинамическая функция смешения Φ^M определяется соотношением

$$\Phi^M \equiv \Phi - \sum_{i=1}^{n} m_i \Phi_i^0, \qquad (15,66)$$

где Φ — любая термодинамическая функция фазы; Φ_i^0 — ее молярное значение для чистого i-го компонента и m_i — число молей i-го компонента.

При термодинамическом исследовании систем обычно рассматриваются парциальные молярные термодинамические величины, определяемые [44] по формуле

$$\Phi_i \equiv \left(\frac{\partial \Phi}{\partial m_i}\right)_{P,\, T,\, m_{k \neq i}}. \qquad (15,67)$$

Эти величины могут быть вычислены из экспериментальных данных и имеют всегда относительный характер, так как отсчитываются от определенного стандартного состояния.

При исследовании фаз переменного состава часто используют функции, определяемые по формулам

$$\left.\begin{aligned} \mu_i^M &\equiv \mu_i - \mu_i^0, \\ \varepsilon_i^M &\equiv \varepsilon_i - \varepsilon_i^0, \\ \varkappa_i^M &\equiv \varkappa_i - \varkappa_i^0, \\ \eta_i^M &\equiv \eta_i - \eta_i^0, \\ V_i^M &\equiv V_i - V_i^0, \end{aligned}\right\} \qquad (15,68)$$

где μ_i^M, ε_i^M, $\varkappa_i^M$, η_i^M и V_i^M — соответственно химический потенциал смешения, парциальные молярные энергия смешения, энтальпия смешения, энтропия смешения и объем смешения для i-го компонента; μ_i^0, ε_i^0, $\varkappa_i^0$, η_i^0 и V_i^0 — молярные значения указанных величин для чистого i-го компонента.

В дальнейшем определенные таким образом величины будут называться *парциальными молярными термодинамическими функциями смешения*. Очевидно, что данное определение парциальных молярных термодинамических функций смешения справедливо для систем с любым числом компонентов.

Согласно определению, производные парциальных молярных функций смешения по составу равны соответствующим производным полных парциальных молярных величин:

$$\left(\frac{\partial \Phi_i^M}{\partial m_k}\right)_{P,\, T,\, m_{j \neq k}} = \left[\frac{\partial (\Phi_i - \Phi_i^0)}{\partial m_k}\right]_{P,\, T,\, m_{j \neq k}} = \left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial m_k}\right)_{P,\, T,\, m_{j \neq k}}. \qquad (15,69)$$

Так как для полных парциальных молярных величин справедливо

$$\sum_{i=1}^{n} m_i \left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial m_k}\right)_{P,\, T,\, m_{j \neq k}} = 0, \qquad (15,70)$$

то, согласно выражению (15,69), для парциальных молярных функций смешения должно выполняться условие

$$\sum_{i=1}^{n} m_i \left(\frac{\partial \Phi_i^M}{\partial m_k}\right)_{P,\, T,\, m_{j \neq k}} = 0. \qquad (15,71)$$

Частным случаем выражения (15,70) является уравнение Гиббса—Дюгема ($\Phi_i = \mu_i$). Равенство (15,71) является аналогом этого уравнения. Оно устанавливает связь между частными производными данной парциальной молярной функции смешения по числу молей того или иного компонента и позволяет вычислить значение одной из производных $\left(\frac{\partial \Phi_i^M}{\partial m_k}\right)_{P,\,T,\,m_{j \neq k}}$, если значения других $n-1$ производных для данного состава n-компонентной смеси известны.

Однако уравнение (15,71) не позволяет обсудить вопросы относительно возможных форм концентрационной зависимости парциальных молярных функций смешения и связи между формами концентрационных зависимостей различных парциальных молярных функций смешения для данного компонента.

Ниже будет показано, что указанные вопросы можно обсудить на основе критериев устойчивости Гиббса.

Первоначально обратимся к двухкомпонентным фазам переменного состава.

Согласно условию (3,24) и равенству (15,69), справедливо

$$\left.\begin{aligned} &\left(\frac{d\mu_1}{dm_1}\right)_{P,\,T,\,m_2} > 0, \\ &\left(\frac{d\mu_1^M}{dm_1}\right)_{P,\,T,\,m_2} > 0. \end{aligned}\right\} \tag{15,72}$$

Так как для интегральных функций смешения ζ^M, $\varkappa^M$ и η^M справедливо уравнение Гиббса—Гельмгольца

$$\zeta^M = \varkappa^M - T\eta^M, \tag{15,73}$$

то путем дифференцирования его по m_1 получим

$$\mu_1^M = \left(\frac{d\zeta^M}{dm_1}\right)_{P,\,T,\,m_2} = \left(\frac{d\varkappa^M}{dm_1}\right)_{P,\,T,\,m_2} - T\left(\frac{d\eta^M}{dm_1}\right)_{P,\,T,\,m_2} = \varkappa_1^M - T\eta_1^M. \tag{15,74}$$

После вторичного дифференцирования равенства (15,73) находим

$$\left(\frac{d\mu_1^M}{dm_1}\right)_{P,\,T,\,m_2} = \left(\frac{d\varkappa_1^M}{dm_1}\right)_{P,\,T,\,m_2} - T\left(\frac{d\eta_1^M}{dm_1}\right)_{P,\,T,\,m_2}. \tag{15,75}$$

Следовательно, согласно условиям устойчивости (15,72), должно выполняться неравенство

$$\left(\frac{d\varkappa_1^M}{dm_1}\right)_{P,\,T,\,m_2} > T\left(\frac{d\eta_1^M}{dm_1}\right)_{P,\,T,\,m_2}. \tag{15,76}$$

Так как между числом молей m_1 и молярной долей x_1 существует связь, согласно которой

$$dm_1 = \frac{(m_1 + m_2)^2}{m_2}\,dx_1, \tag{15,77}$$

то неравенства (15,72) и (15,76) можно записать следующим образом:

$$\left(\frac{d\mu_1^M}{dx_1}\right)_{P,\,T} > 0, \tag{15,78}$$

$$\left(\frac{d\varkappa_1^M}{dx_1}\right)_{P,\,T} > T\left(\frac{d\eta_1^M}{dx_1}\right)_{P,\,T}. \tag{15,79}$$

Аналогичные неравенства можно получить и для тройных фаз переменного состава.

Действительно, согласно выражению (3,24), справедливо

$$\left.\begin{aligned}&\left(\frac{d\mu_i}{dm_i}\right)_{P,\,T,\,m_k,\,m_j} > 0,\\&\left(\frac{d\mu_i^M}{dm_i}\right)_{P,\,T,\,m_k,\,m_j} > 0.\end{aligned}\right\} \tag{15,80}$$

Если рассматривать один моль тройной фазы и избрать способ изменения состава, при котором поддерживается постоянным отношение молярных долей каких-либо двух компонентов (например, k-го и j-го), то для изменений химических потенциалов и молярной доли i-го компонента, согласно выражениям (3,64) и (15,69), должны выполняться условия

$$\left.\begin{aligned}&\left(\frac{d\mu_i}{dx_i}\right)_{P,\,T,\,\frac{x_k}{x_j}} > 0,\\&\left(\frac{d\mu_i^M}{dx_i}\right)_{P,\,T,\,\frac{x_k}{x_j}} > 0.\end{aligned}\right\} \tag{15,81}$$

Подобно тому, как это делалось для бинарных фаз, можно показать, что для тройных фаз должны выполняться неравенства

$$\left(\frac{d\mu_i^M}{dx_i}\right)_{P,\,T,\,\frac{x_k}{x_j}} = \left(\frac{d\varkappa_i^M}{dx_i}\right)_{P,\,T,\,\frac{x_k}{x_j}} - T\left(\frac{d\eta_i^M}{dx_i}\right)_{P,\,T,\,\frac{x_k}{x_j}} > 0, \tag{15,82}$$

$$\left(\frac{d\varkappa_i^M}{dx_i}\right)_{P,\,T,\,\frac{x_k}{x_j}} > T\left(\frac{d\eta_i^M}{dx_i}\right)_{P,\,T,\,\frac{x_k}{x_j}}. \tag{15,83}$$

Неравенства (15,81) и (15,83) аналогичны неравенствам (15,72) и (15,79) для бинарных систем. Таким образом, для тройных систем при изменении их состава по секущим треугольника составов оказываются справедливыми те же закономерности в концентрационной зависимости парциальных функций смешения (μ_i^M, $\varkappa_i^M$ и η_i^M), что и в случае бинарных фаз.

Согласно определению (15,68), парциальные функции смешения должны удовлетворять условиям

$$\left.\begin{aligned} \mu_i^M &\to 0, \\ \varkappa_i^M &\to 0, \\ \eta_i^M &\to 0 \end{aligned}\right\} \qquad (15,84)$$

при $x_i \to 1$.

Выведенные неравенства для производных парциальных функций смешения по соответствующей молярной доле (15,78), (15,79), (15,82) и (15,83) совместно с краевым условием (15,84) позволяют установить ряд закономерностей для концентрационных зависимостей величин μ_i^M, $\varkappa_i^M$ и $T\eta_i^M$.

Последние как функции x_i могут быть представлены в виде кривых, которые, согласно условию (15,84), должны заканчиваться в общей точке, принимая нулевое значение.

Следовательно, поскольку, согласно условиям устойчивости, величина μ_i^M должна быть возрастающей функцией x_i, можно сделать следующий вывод:

кривая $\mu_i^M(x_i)$ лежит полностью в области отрицательных значений и не может иметь экстремумов и точки перегиба с горизонтальной касательной.

Согласно неравенствам (15,79), (15,83) и краевому условию (15,84), ход кривых $\varkappa_i^M(x_i)$ и $T\eta_i^M(x_i)$ подчинен требованию:

кривая $T\eta_i^M(x_i)$ расположена всегда выше кривой $\varkappa_i^M(x_i)$, и, следовательно, указанные кривые не могут пересекаться или соприкасаться.

Из неравенств (15,79) и (15,83) следует, что существование точек экстремумов на кривых $\varkappa_i^M(x_i)$ и $T\eta_i^M(x_i)$ в отличие от кривой $\mu_i^M(x_i)$ не запрещено.

Ход кривых $\varkappa_i^M(x_i)$ и $T\eta_i^M(x_i)$, имеющих экстремумы, требует детального обсуждения.

На рис. 15.10, *а*, *б* и 15,11, *а*, *б* представлены кривые: *1* — $\mu_i^M(x_i)$, *2* — $\varkappa_i^M(x_i)$ и *3* — $T\eta_i^M(x_i)$.

На рис. 15.10, *а*, *б* представлены кривые $\varkappa_i^M(x_i)$ с максимумом и минимумом соответственно. На рис. 15.10, *б* пунктиром изображен начальный ход этой кривой, который противоречит неравенствам (15,79) и (15,83) и поэтому является невозможным. На рис. 15.11, *а*, *б* кривые $T\eta_i^M(x_i)$ проходят через максимум и минимум соответственно. Пунктирная кривая 2′, изображенная на рис. 15.11, *а*, противоречит требованиям указанных неравенств.

Поскольку рассматриваемые кривые не могут пересекать друг друга, то невозможно существование минимума на кривой $T\eta_i^M(x_i)$ и максимума на кривой $\varkappa_i^M(x_i)$ для одной и той

же фазы. Предположение же о существовании максимума на кривой $T\eta_i^M(x_i)$ и минимума на кривой $\varkappa_i^M(x_i)$ находится в противоречии с неравенствами (15,79) и (15,83). Так, на рис. 15.12 ход отрезков кривых ab и $a'b'$ противоречит требованиям условий устойчивости.

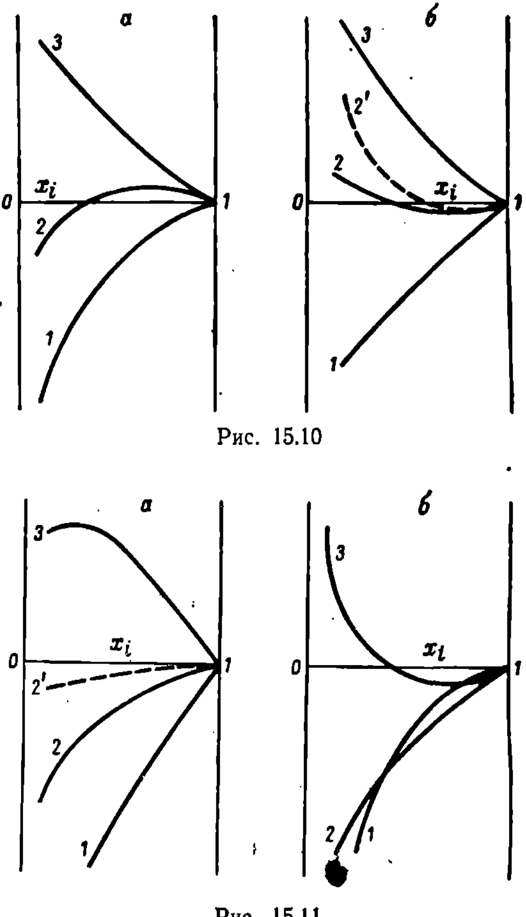


Рис. 15.10

Рис. 15.11

Следовательно, существование экстремумов различных типов на кривых $\varkappa_i^M(x_i)$ и $T\eta_i^M(x_i)$ для одной и той же фазы запрещено условиями устойчивости.

На рис. 15.13, *а*, *б* и 15.14, *а*, *б* рассмотрены случаи, когда на обеих кривых имеются экстремумы одного и того же типа. Легко заметить, что взаимный ход отрезков кривых ab и $a'b'$ на рис. 15.13, *б* противоречит требованиям неравенств (15,79) и (15,83) и поэтому является невозможным. На рис. 15.13, *а*

и 15.14, *а* изображено термодинамически возможное взаимное расположение точек экстремумов. Ветвь 2′, изображенная пунктирной линией, имеет ход, противоречащий условиям устойчивости.

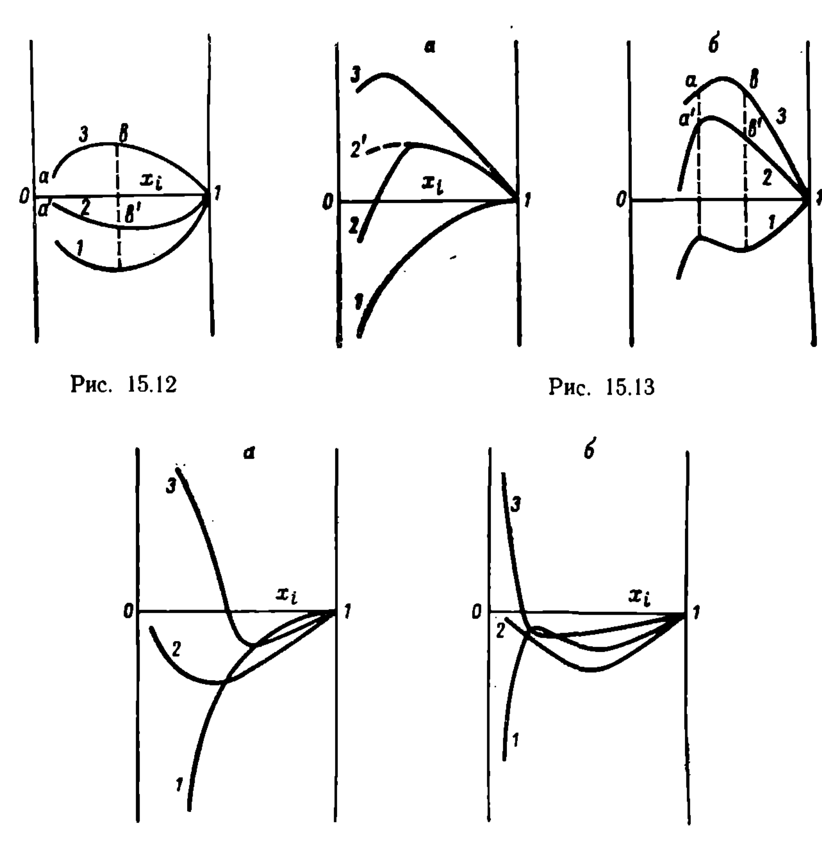


Рис. 15.12

Рис. 15.13

Рис. 15.14

Таким образом, если на кривых $\varkappa_i^M(x_i)$ и $T\eta_i^M(x_i)$ имеются экстремумы, то они должны удовлетворять следующим требованиям:

а) *если экстремумы имеются на обеих кривых, то они должны быть одного и того же типа (или оба максимумы, или оба минимумы);*

б) *этим экстремумам должны отвечать различные составы;*

в) *если обе кривые имеют максимумы (минимумы), то максимум (минимум) на кривой $T\eta_i^M(x_i)$ должен наблюдаться при меньшем (бо́льшем) значении молярной доли x_i, чем значение x_i, отвечающее максимуму (минимуму) на кривой $\varkappa_i^M(x_i)$.*

Выведенные неравенства и вытекающие из них закономерности относительно формы и взаимного расположения кривых $\mu_i^M(x_i)$, $\varkappa_i^M(x_i)$ и $T\eta_i^M(x_i)$ могут быть использованы для проверки экспериментальных данных. Особенно полезными полученные неравенства оказываются при наличии сложной формы концентрационной зависимости парциальных функций смешения, в частности, когда на кривых $\varkappa_i^M(x_i)$ и $T\eta_i^M(x_i)$ имеются экстремумы. Ввиду того, что во многих случаях значения парциальных величин (особенно $\varkappa_i^M$ и $T\eta_i^M$) могут быть определены лишь с небольшой точностью (порядка 5—10%), определение положения экстремумов на кривых $\varkappa_i^M(x_i)$ и $T\eta_i^M(x_i)$ становится затруднительным, особенно в области малых концентраций i-го компонента.

Следует заметить, что при изучении термодинамических свойств фаз уравнение (15,71) позволяет провести корреляцию между значениями парциальных функций смешения одного рода для разных компонентов, в то время как неравенства (15,78), (15,79), (15,81) и (15,83) дают возможность для корреляции между парциальными величинами разного рода для одного и того же компонента.

Выше было рассмотрено приложение критериев устойчивости относительно бесконечно малых изменений к парциальным функциям смешения двойных и тройных фаз. Однако полученные результаты могут быть распространены на парциальные функции смешения фаз, состоящих из четырех и более компонентов.

Действительно, согласно уравнениям (3,64) и (15,69), для n-компонентной фазы справедливо

$$\left(\frac{d\mu_i^M}{dx_i}\right)_{P,\,T,\,\frac{x_1}{x_n},\,\ldots,\,\frac{x_{i-1}}{x_n},\,\frac{x_{i+1}}{x_n},\,\ldots,\,\frac{x_{n-1}}{x_n}} > 0, \qquad (15,85)$$

$$\left(\frac{d\varkappa_i^M}{dx_i}\right)_{P,\,T,\,\frac{x_1}{x_n},\,\ldots,\,\frac{x_{i-1}}{x_n},\,\frac{x_{i+1}}{x_n},\,\ldots,\,\frac{x_{n-1}}{x_n}} > T\left(\frac{d\eta_i^M}{dx_i}\right)_{P,\,T,\,\frac{x_1}{x_n},\,\ldots,\,\frac{x_{i-1}}{x_n},\,\frac{x_{i+1}}{x_n},\,\ldots,\,\frac{x_{n-1}}{x_n}}. \qquad (15,86)$$

Производные, содержащиеся в этих неравенствах, отвечают изменению состава по лучам, выходящим из вершины симплекса составов A_i.

ТЕОРИЯ ОТКРЫТЫХ ФАЗОВЫХ ПРОЦЕССОВ

В настоящей главе будут рассмотрены закономерности, которым подчиняются открытые фазовые процессы.

В дальнейшем под открытыми (непрерывными) фазовыми процессами будут подразумеваться равновесно протекающие самопроизвольные процессы взаимного превращения фаз, при которых образующаяся фаза непрерывно удаляется из сферы превращения.

Важнейшим примером таких процессов является процесс открытого испарения (однократная дистилляция), при котором образующийся пар непрерывно отводится.

Теория открытых фазовых процессов имеет существенное значение для разработки методов разделения веществ, основанных на фазовых процессах.

§ 1. Дифференциальные уравнения линий открытых фазовых процессов

Рассмотрим открытый процесс образования второй фазы из первой в двухфазной n-компонентной системе.

При этом предполагается, что процесс идет настолько медленно, что равновесие между фазами не нарушается.

Легко заметить, что открытый фазовый процесс не может равновесно протекать при изотермо-изобарических условиях. Действительно, при открытых фазовых процессах одновременно изменяются молярные доли всех n компонентов, в результате чего расходуется $n-1$ степеней свободы. Поскольку двухфазная n-компонентная система имеет n степеней свободы, то при равновесном протекании открытого фазового процесса можно закрепить или давление, или температуру, но не оба параметра одновременно.

Если из $m^{(1)}+dm^{(2)}$ молей первой фазы, состав которой характеризуется молярными долями x_1', x_2', ..., x_{n-1}', образо-

вались $m^{(1)}$ молей первой фазы с измененным составом $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \ldots$ $\ldots, x_{n-1}^{(1)}$ и $dm^{(2)}$ молей второй фазы состава $x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, \ldots, x_{n-1}^{(2)}$, то тогда изменение состава первой фазы будет описываться уравнениями (8,49)

$$\left.\begin{aligned} m^{(1)}dx_1^{(1)} &= dm^{(2)}\left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right), \\ m^{(1)}dx_2^{(1)} &= dm^{(2)}\left(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}\right), \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots \\ m^{(1)}dx_{n-1}^{(1)} &= dm^{(2)}\left(x_{n-1}^{(2)} - x_{n-1}^{(1)}\right). \end{aligned}\right\} \quad (8,49)$$

Согласно предположению, здесь $x_i^{(1)}$ и $x_i^{(2)}$ — равновесные значения молярных долей i-го компонента в первой и второй фазах.

Уравнения (8,49) имеют простой геометрический смысл: они описывают ход кривых составов, по которым движутся точки составов первой фазы при изотермическом или изобарическом образовании из нее второй фазы при открытом процессе. Иначе говоря, это *уравнения семейства кривых открытого фазового процесса.*

Их можно записать иначе следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{dx_1^{(1)}}{dx_{n-1}^{(1)}}\right)_{P\,(T)} &= \frac{x_1^{(2)} - x_1^{(1)}}{x_{n-1}^{(2)} - x_{n-1}^{(1)}}, \\ \left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_{n-1}^{(1)}}\right)_{P\,(T)} &= \frac{x_2^{(2)} - x_2^{(1)}}{x_{n-1}^{(2)} - x_{n-1}^{(1)}}, \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \left(\frac{dx_{n-2}^{(1)}}{dx_{n-1}^{(1)}}\right)_{P\,(T)} &= \frac{x_{n-2}^{(2)} - x_{n-2}^{(1)}}{x_{n-1}^{(2)} - x_{n-1}^{(1)}}. \end{aligned}\right\} \quad (16,1)$$

В зависимости от того, при каких условиях протекает рассматриваемый открытый фазовый процесс, в системе уравнений (16,1) нужно проставить тот или иной нижний индекс (P или T), указывающий на закрепление давления или температуры.

Для трехкомпонентных систем имеется только одно уравнение [76]:

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P\,(T)} = \frac{x_2^{(2)} - x_2^{(1)}}{x_1^{(2)} - x_1^{(1)}}. \quad (16,2)$$

Уравнения (16,1) невозможно проинтегрировать, поскольку неизвестен вид функциональной зависимости молярных долей во второй фазе от давления, температуры и молярных долей в первой фазе. Однако с их помощью можно установить локальные закономерности хода кривых открытых фазовых процессов вблизи особых точек в симплексе составов (точки экстремумов, седловинные точки, вершины).

До недавнего времени эти закономерности обсуждались лишь для тройных систем раствор—пар [95—100]. В настоящее время этот вопрос весьма детально изучен для четверных и более сложных систем [101, 102].

Первоначально будут рассмотрены закономерности хода кривых открытых фазовых процессов в тройных системах раствор (1)—пар (2).

В случае систем раствор—пар открытый процесс образования пара называют *процессом открытого испарения или однократной дистилляцией.* Кривые составов раствора называют *линиями открытого испарения* или *линиями дистилляции.* Соответствующие им кривые составов пара называют *линиями пара.*

Для анализа хода линий открытого испарения вблизи от вершин треугольника составов, точек бинарных и тройных экстремумов и тройных седловинных точек необходимо преобразовать дифференциальное уравнение семейства линий открытого испарения (16,2) с целью придать ему локальную формулировку.

Пусть точки $L\left(x_{10}^{(1)}, x_{20}^{(1)}\right)$ и $V\left(x_{10}^{(2)}, x_{20}^{(2)}\right)$ в треугольнике составов изображают составы сосуществующих тройных раствора и пара.

Рассмотрим окрестности этих точек. Точки, находящиеся в окрестности точек L и V, будут иметь координаты

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(1)} &\equiv x_{10}^{(1)} + \theta^{(1)}, \\ x_2^{(1)} &\equiv x_{20}^{(1)} + \xi^{(1)}; \end{aligned}\right\} \qquad (16,3)$$

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(2)} &\equiv x_{10}^{(2)} + \theta^{(2)}, \\ x_2^{(2)} &\equiv x_{20}^{(2)} + \xi^{(2)}, \end{aligned}\right\} \qquad (16,4)$$

где $\theta^{(1)}$ и $\theta^{(2)}$, $\xi^{(1}$ и $\xi^{(2)}$ — малые переменные величины.

Так как

$$\left.\begin{aligned} dx_1^{(1)} &= d\theta^{(1)}, \\ dx_2^{(1)} &= d\xi^{(1)}, \end{aligned}\right\} \qquad (16,5)$$

то уравнение (16,2) можно записать следующим образом:

$$\frac{d\xi^{(1)}}{d\theta^{(1)}} = \frac{\left(\xi^{(2)} - \xi^{(1)}\right) + \left(x_{20}^{(2)} - x_{20}^{(1)}\right)}{\left(\theta^{(2)} - \theta^{(1)}\right) + \left(x_{10}^{(2)} - x_{10}^{(1)}\right)} = \frac{\xi^{(2)} - \xi^{(1)} + \delta_2}{\theta^{(2)} - \theta^{(1)} + \delta_1}, \qquad (16,6)$$

где

$$\begin{aligned} \delta_1 &\equiv x_{10}^{(2)} - x_{10}^{(1)}, \\ \delta_2 &\equiv x_{20}^{(2)} - x_{20}^{(1)}. \end{aligned} \qquad (16,7)$$

Рассматривая $\theta^{(2)}$ и $\xi^{(2)}$ как функции $\theta^{(1)}$ и $\xi^{(1)}$, разложим их в ряд для изотермических условий:

$$\theta^{(2)} = x_1^{(2)} - x_{10}^{(2)} = \left[\left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}} \right)^0_{P,\,T,\,x_2^{(1)}} + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial P} \right)^0_{T,\,x_1^{(1)},\,x_2^{(1)}} \left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}} \right)^0_{T,\,x_2^{(1)}} \right] \theta^{(1)} +$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_2^{(1)}} \right)^0_{P,\,T,\,x_1^{(1)}} + \left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial P} \right)^0_{T,\,x_1^{(1)},\,x_2^{(1)}} \left(\frac{dP}{dx_2^{(1)}} \right)^0_{T,\,x_1^{(1)}} \right] \xi^{(1)}; \qquad (16,8)$$

$$\xi^{(2)} = x_2^{(2)} - x_{20}^{(2)} =$$

$$= \left[\left(\frac{\partial x_2^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}} \right)^0_{P,\,T,\,x_2^{(1)}} + \left(\frac{\partial x_2^{(2)}}{\partial P} \right)^0_{T,\,x_1^{(1)},\,x_2^{(1)}} \left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}} \right)^0_{T,\,x_2^{(1)}} \right] \theta^{(1)} +$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial x_2^{(2)}}{\partial x_2^{(1)}} \right)^0_{P,\,T,\,x_1^{(1)}} + \left(\frac{\partial x_2^{(2)}}{\partial P} \right)^0_{T,\,x_1^{(1)},\,x_2^{(1)}} \left(\frac{dP}{dx_2^{(1)}} \right)^0_{T,\,x_1^{(1)}} \right] \xi^{(1)}. \qquad (16,9)$$

Верхний индекс 0 при производных указывает на то, что берутся их значения для точек $L(x_{10}^{(1)}, x_{20}^{(1)})$ и $V(x_{10}^{(2)}, x_{20}^{(2)})$. Введем обозначения:

$$\left. \begin{aligned} a_{11} &\equiv \left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}} \right)^0_{P,\,T,\,x_2^{(1)}}; \quad a_{12} \equiv \left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_2^{(1)}} \right)^0_{P,\,T,\,x_1^{(1)}}; \\ a_{21} &\equiv \left(\frac{\partial x_2^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}} \right)^0_{P,\,T,\,x_2^{(1)}}; \quad a_{22} \equiv \left(\frac{\partial x_2^{(2)}}{\partial x_2^{(1)}} \right)^0_{P,\,T,\,x_1^{(1)}}; \end{aligned} \right\} \qquad (16,10)$$

$$\beta_1 \equiv \left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial P} \right)^0_{T,\,x_1^{(1)},\,x_2^{(1)}}; \quad \beta_2 \equiv \left(\frac{\partial x_2^{(2)}}{\partial P} \right)^0_{T,\,x_1^{(1)},\,x_2^{(1)}}; \qquad (16,11)$$

$$\gamma_1 \equiv \left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}} \right)^0_{T,\,x_2^{(1)}}; \quad \gamma_2 \equiv \left(\frac{dP}{dx_2^{(1)}} \right)^0_{T,\,x_1^{(1)}}; \qquad (16,12)$$

$$\left. \begin{aligned} A_{11} &\equiv a_{11} + \beta_1\gamma_1, \\ A_{12} &\equiv a_{12} + \beta_1\gamma_2, \\ A_{22} &\equiv a_{22} + \beta_2\gamma_2, \\ A_{21} &\equiv a_{21} + \beta_2\gamma_1. \end{aligned} \right\} \qquad (16,13)$$

Тогда, согласно формулам (16,6)—(16,13), справедливо

$$\left. \begin{aligned} \theta^{(2)} &= A_{11}\theta^{(1)} + A_{12}\xi^{(1)}, \\ \xi^{(2)} &= A_{21}\theta^{(1)} + A_{22}\xi^{(1)} \end{aligned} \right\} \qquad (16,14)$$

и

$$\frac{d\xi^{(1)}}{d\theta^{(1)}} = \frac{A_{21}\theta^{(1)} + (A_{22} - 1)\,\xi^{(1)} + \delta_2}{(A_{11} - 1)\,\theta^{(1)} + A_{12}\xi^{(1)} + \delta_1}. \qquad (16,15)$$

Уравнение (16,15) является локальным дифференциальным уравнением семейства линий открытого испарения для изотермических условий. Аналогичным образом можно получить локальное дифференциальное уравнение для изобарических условий. Для этого надо в выражениях (16,8)—(16,15) производные

$$\left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial P}\right)^0_{T,\, x_1^{(1)},\, x_2^{(1)}},\quad \left(\frac{\partial x_2^{(2)}}{\partial P}\right)^0_{T,\, x_1^{(1)},\, x_2^{(1)}},\quad \left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)^0_{T,\, x_2^{(1)}} \quad \text{и} \quad \left(\frac{dP}{dx_2^{(1)}}\right)^0_{T,\, x_1^{(1)}}$$

заменить соответственно на производные

$$\left(\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial T}\right)^0_{P,\, x_1^{(1)},\, x_2^{(1)}},\quad \left(\frac{\partial x_2^{(2)}}{\partial T}\right)^0_{P,\, x_1^{(1)},\, x_2^{(1)}},\quad \left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)^0_{P,\, x_2^{(1)}} \quad \text{и} \quad \left(\frac{dT}{dx_2^{(1)}}\right)^0_{P,\, x_1^{(1)}}.$$

Для особых точек (вершин треугольника составов, точек бинарных и тройных азеотропов) выполняется условие равенства составов сосуществующих жидкой фазы и пара и, следовательно,

$$\left.\begin{aligned} \delta_1 &= x_{10}^{(2)} - x_{10}^{(1)} = 0, \\ \delta_2 &= x_{20}^{(2)} - x_{20}^{(1)} = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (16,16)$$

Поэтому локальное уравнение (16,15) для окрестностей особых точек принимает вид

$$\frac{d\xi^{(1)}}{d\theta^{(1)}} = \frac{A_{21}\theta^{(1)} + (A_{22} - 1)\,\xi^{(1)}}{(A_{11} - 1)\,\theta^{(1)} + A_{12}\xi^{(1)}}. \qquad (16,17)$$

Локальное дифференциальное уравнение (16,17) позволяет обсудить вопрос относительно закономерностей расположения линий открытого испарения вблизи от вершин и точек составов двойных и тройных азеотропов. Оно является уравнением первого порядка и однородно.

В дальнейшем переменные θ и ξ будут употребляться без верхнего индекса. Однако следует помнить, что уравнение (16,17) выражено в переменных состава жидкой фазы.

Характеристическим уравнением локального дифференциального уравнеиия (16,17) является

$$\begin{vmatrix} (A_{11} - 1) - \lambda & A_{21} \\ A_{12} & (A_{22} - 1) - \lambda \end{vmatrix} = 0. \qquad (16,18)$$

Это квадратное уравнение имеет следующие корни:

$$\lambda_{1,2} = \frac{(A_{11} - 1) + (A_{22} - 1)}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(A_{11} - A_{22})^2 + 4A_{12}A_{21}}. \qquad (16,19)$$

Введем обозначение

$$R \equiv (A_{11} - A_{22})^2 + 4A_{12}A_{21}. \qquad (16,20)$$

Как известно из теории дифференциальных уравнений (см., например, [103]), следует различать два качественно различных случая:

а) корни характеристического уравнения (16,18) являются действительными, что имеет место при выполнении условия

$$R \geqslant 0, \tag{16,21}$$

б) корни являются мнимыми, когда

$$R < 0. \tag{16,22}$$

При выполнении условия (16,21) особые точки являются либо узловыми, либо седловинными; при выполнении же условия (16,22) особые точки являются либо фокусами, либо центрами.

Можно показать, что для семейства линий открытого испарения выполняется условие (16,21) и что, следовательно, *линии открытого испарения могут иметь только узловые и седловинные точки* [104].

Первоначально докажем это положение для вершин треугольника составов и точек бинарных азеотропов.

Найдем значение дискриминанта R для вершины A_3, отвечающей 3-му компоненту. Поскольку для вершины A_3 выполняется условие

$$x_1^{(1)} = x_1^{(2)} = x_2^{(1)} = x_2^{(2)} = 0,$$

то, согласно формулам (16,10)—(16,13), имеем:

$$a_{11} \neq 0, \quad a_{12} = 0, \quad a_{21} = 0, \quad a_{22} \neq 0; \tag{16,23}$$

$$\beta_1 = 0, \quad \beta_2 = 0, \quad \gamma_1 \neq 0, \quad \gamma_2 \neq 0; \tag{16,24}$$

$$A_{11} = a_{11}, \quad A_{12} = 0, \quad A_{22} = a_{22}, \quad A_{21} = 0. \tag{16,25}$$

Следовательно, для вершины A_3 дискриминант принимает значение

$$R = (a_{11} - a_{22})^2 > 0. \tag{16,26}$$

Легко показать, что это условие будет справедливо и для точки двойного азеотропа, состоящего из 2-го и 3-го компонентов. Так как для точки бинарного азеотропа выполняется условие $x_2^{(1)} = x_2^{(2)}$, то коэффициенты (16,10)—(16,13) принимают значения:

$$a_{11} \neq 0, \quad a_{12} = 0, \quad a_{21} \neq 0, \quad a_{22} \neq 0; \tag{16,27}$$

$$\beta_1 = 0, \quad \beta_2 \neq 0, \quad \gamma_1 \neq 0, \quad \gamma_2 = 0; \tag{16,28}$$

$$A_{11} = a_{11}, \quad A_{12} = 0, \quad A_{22} = a_{22}, \quad A_{21} = a_{21} + \beta_2\gamma_1. \tag{16,29}$$

Отсюда видно, что для точки состава бинарного азеотропа также выполняется условие (16,26). Так как нумерация компонентов имеет произвольный характер, то дискриминант R положителен для любой вершины треугольника состава и для любой точки состава бинарного азеотропа.

Следовательно, вершины и точки бинарных азеотропов могут быть только узловыми или седловинными точками.

Обратимся теперь к точкам тройных азеотропов. Как было ранее показано, для них выполняются условия

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(1)} = x_1^{(2)}, \quad x_2^{(1)} = x_2^{(2)}, \\ \gamma_1 = \gamma_2 = 0. \end{aligned}\right\} \tag{16,30}$$

Поэтому коэффициенты (16,13) принимают значения

$$A_{11} = a_{11}, \quad A_{12} = a_{12}, \quad A_{22} = a_{22}, \quad A_{21} = a_{21}. \tag{16,31}$$

Согласно формулам (16,20) и (16,31), дискриминант R для точек составов тройных азеотропов выражается по формуле

$$R = (a_{11} - a_{22})^2 + 4a_{12}a_{21}. \tag{16,32}$$

С помощью условий устойчивости относительно непрерывных изменений состояния можно показать, что дискриминант R и в этом случае является положительной величиной.

Согласно уравнениям (8,20), условие равновесия тройной двухфазной системы можно записать следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} d\zeta_1^{(1)} = d\zeta_1^{(2)}, \\ d\zeta_2^{(1)} = d\zeta_2^{(2)}, \end{aligned}\right\} \tag{16,33}$$

где $\zeta_i = \dfrac{\partial \zeta}{\partial x_i}$.

Следовательно, справедливо

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{d\zeta_1^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\, x_2^{(1)}} = \left(\frac{d\zeta_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\, x_2^{(1)}}, \\ \left(\frac{d\zeta_1^{(1)}}{dx_2^{(1)}}\right)_{T,\, x_1^{(1)}} = \left(\frac{d\zeta_1^{(2)}}{dx_2^{(1)}}\right)_{T,\, x_1^{(1)}}, \\ \left(\frac{d\zeta_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\, x_2^{(1)}} = \left(\frac{d\zeta_2^{(2)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\, x_2^{(1)}}, \\ \left(\frac{d\zeta_2^{(1)}}{dx_2^{(1)}}\right)_{T,\, x_1^{(1)}} = \left(\frac{d\zeta_2^{(2)}}{dx_2^{(1)}}\right)_{T,\, x_1^{(1)}}. \end{aligned}\right\} \tag{16,34}$$

С учетом равенства (12,16) эти выражения для точки тройного экстремума принимают вид:

$$\left.\begin{aligned} \zeta_{11}^{(1)} = \zeta_{11}^{(2)} a_{11} + \zeta_{12}^{(2)} a_{21}, \\ \zeta_{21}^{(1)} = \zeta_{21}^{(2)} a_{11} + \zeta_{22}^{(2)} a_{21}; \end{aligned}\right\} \tag{16,35}$$

$$\left.\begin{aligned} \zeta_{12}^{(1)} = \zeta_{11}^{(2)} a_{12} + \zeta_{12}^{(2)} a_{22}, \\ \zeta_{22}^{(1)} = \zeta_{21}^{(2)} a_{12} + \zeta_{22}^{(2)} a_{22}. \end{aligned}\right\} \tag{16,36}$$

Решая эти системы линейных уравнений относительно a_{11}, a_{12}, a_{21} и a_{22}, получим:

$$\left.\begin{aligned} a_{11} &= \frac{\begin{vmatrix} \zeta_{11}^{(1)} & \zeta_{12}^{(2)} \\ \zeta_{21}^{(1)} & \zeta_{22}^{(2)} \end{vmatrix}}{\Delta_2^{(2)}}; \quad a_{21} = \frac{\begin{vmatrix} \zeta_{11}^{(2)} & \zeta_{11}^{(1)} \\ \zeta_{21}^{(2)} & \zeta_{21}^{(1)} \end{vmatrix}}{\Delta_2^{(2)}}; \\ a_{12} &= \frac{\begin{vmatrix} \zeta_{12}^{(1)} & \zeta_{12}^{(2)} \\ \zeta_{22}^{(1)} & \zeta_{22}^{(2)} \end{vmatrix}}{\Delta_2^{(2)}}; \quad a_{22} = \frac{\begin{vmatrix} \zeta_{11}^{(2)} & \zeta_{12}^{(1)} \\ \zeta_{21}^{(2)} & \zeta_{22}^{(1)} \end{vmatrix}}{\Delta_2^{(2)}}, \end{aligned}\right\} \tag{16,37}$$

где

$$\Delta_2^{(2)} \equiv \begin{vmatrix} \zeta_{11}^{(2)} & \zeta_{12}^{(2)} \\ \zeta_{21}^{(2)} & \zeta_{22}^{(2)} \end{vmatrix} > 0. \tag{16,38}$$

Из выражений (16,35) и (16,36) вытекают следующие равенства:

$$\left.\begin{aligned} \zeta_{11}^{(2)} A_{11} + \zeta_{12}^{(2)} A_{21} &= \zeta_{11}^{(1)}, \\ \zeta_{21}^{(2)} A_{11} + \zeta_{22}^{(2)} A_{21} &= \zeta_{21}^{(1)} \end{aligned}\right\} \tag{16,39}$$

и

$$\left.\begin{aligned} \zeta_{11}^{(2)} A_{12} + \zeta_{12}^{(2)} A_{22} &= \zeta_{12}^{(1)}, \\ \zeta_{21}^{(2)} A_{12} + \zeta_{22}^{(2)} A_{22} &= \zeta_{22}^{(1)}. \end{aligned}\right\} \tag{16,40}$$

Так как значения частных производных не завнсят от порядка дифференцирования, то должны выполняться равенства

$$\zeta_{12}^{(1)} = \zeta_{21}^{(1)}, \quad \zeta_{12}^{(2)} = \zeta_{21}^{(2)} \tag{16,41}$$

и, следовательно, согласно формулам (16,35) н (16,36), справедливо

$$\zeta_{21}^{(2)} a_{11} + \zeta_{22}^{(2)} a_{21} = \zeta_{11}^{(2)} a_{12} + \zeta_{12}^{(2)} a_{22}. \tag{16,42}$$

После вторичного применения равенства (16,41) и возведення в квадрат выражения (16,42) получим

$$(\zeta_{12}^{(2)})^2 (a_{11} - a_{22})^2 + 4\zeta_{11}^{(2)} \zeta_{22}^{(2)} a_{12} a_{21} = (\zeta_{11}^{(2)})^2 a_{12}^2 + 2\zeta_{11}^{(2)} \zeta_{22}^{(2)} a_{12} a_{21} + (\zeta_{22}^{(2)})^2 a_{21}^2 = (\zeta_{11}^{(2)} a_{12} + \zeta_{22}^{(2)} a_{21})^2 > 0. \tag{16,43}$$

Так как, согласно неравенству (16,38),

$$\zeta_{11}^{(2)} \zeta_{22}^{(2)} > (\zeta_{12}^{(2)})^2,$$

то замена в уравнении (16,43) множителя $(\zeta_{12}^{(2)})^2$ на $(\zeta_{11}^{(2)} \zeta_{22}^{(2)})$ не изменит знак неравенства.

Поэтому для точек тройных азеотропов выполняется условие

$$R = (a_{11} - a_{22})^2 + 4a_{12} a_{21} > 0. \tag{16,44}$$

Следовательно, точки тройных азеотропов могут быть для линий открытого испарения либо узловыми, либо седловинными точками, но не могут быть фокусами и центрами.

§ 2. Некоторые общие свойства линий открытых фазовых процессов

Прежде чем обратиться к анализу хода линий открытого испарения вблизи от особых точек, рассмотрим некоторые общие свойства линий открытых фазовых процессов.

Первоначально вскроем геометрический смысл линий открытых фазовых процессов.

На рис. 16.1 изображена линия открытого фазового процесса KL, по которой изменяется состав первой фазы, и соответствующая ей кривая $K'L'$, по которой изменяется состав второй фазы, равновесно образующейся из первой фазы.

При образовании бесконечно малого количества второй фазы $dm^{(2)}$ из конечного количества первой фазы точка состава первой фазы бесконечно мало сместится по продолжению ноды (*аа'*, *бб'*, *вв'* и т. д.). При этом будет смещаться фигуративная точка второй фазы и изменяться положение ноды. Следовательно, в точках *а*, *б*, *в*, ... ноды *аа'*, *бб'*, *вв'*, ... касаются кривой открытого фазового процесса KL.

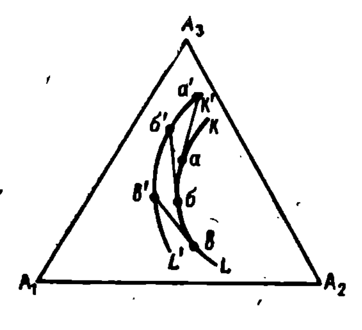


Рис. 16.1

Отсюда следует вывод: *кривая, изображающая изменение состава данной фазы при образовании из нее в результате открытого фазового процесса другой фазы, является огибающей нод.*

Следовательно, уравнения (16,1) и (16,2) являются дифференциальными уравнениями семейства огибающих нод.

Как следует из приведенных рассуждений, кривые составов образующейся в результате открытого процесса фазы должны быть расположены *на выпуклой стороне огибающей нод.*

В случае систем раствор (1) — пар (2) огибающая нод, отвечающая раствору, является линией открытого испарения, а кривая составов образующегося пара — *линией пара.*

Докажем теперь, что *линии открытых фазовых процессов всегда пересекают изотермо-изобарические многообразия составов и, следовательно, не могут совпадать (в частности, касаться) с последними.*

Воспользуемся доказательством от противного. Предположим, что огибающие нод на каких-то участках совпадают с соответствующими изотермо-изобарическими многообразиями составов.

Согласно формуле (8,69), дифференциальное уравнение семейства изотермо-изобарических многообразий составов можно записать следующим образом:

$$\sum_{i=1}^{n-1} (y_i^{(1)} - y_n^{(1)})\, dx_i^{(1)} = 0. \qquad (16,45)$$

Это уравнение записано в переменных состава первой фазы, из которой, по предположению, образуется вторая фаза.

На участках, которые являются общими для огибающих нод и изотермо-изобарических многообразий составов, дифференциалы молярных долей в уравнении (16,45) будут выражаться по формулам (16,1). Подставим их значения из формул (16,1) в уравнение (16,45) и получим

$$\sum_{i=1}^{n-1} (y_i^{(1)} - y_n^{(1)})\,(x_i^{(2)} - x_i^{(1)})\, dx_{n-1}^{(1)} = 0. \qquad (16,46)$$

Так как дифференциал $dx_{n-1}^{(1)}$ отличен от нуля, то после преобразования получим

$$\sum_{i=1}^{n} y_i^{(1)} x_i^{(2)} = \sum_{i=1}^{n} y_i^{(1)} x_i^{(1)}. \qquad (16,47)$$

Легко заметить, что правая часть этого равенства равна нулю:

$$\sum_{i=1}^{n} y_i^{(1)} x_i^{(1)} = 0, \qquad (16,48)$$

поскольку выражение (16,48) является частной формой записи уравнения Гиббса—Дюгема.

Следовательно, из предположения о совпадении на некоторых участках огибающих нод и изотермо-изобарических многообразий составов, согласно формулам (16,47) и (16,48), следует

$$\sum_{i=1}^{n} y_i^{(1)} x_i^{(2)} = 0. \qquad (16,49)$$

Ранее, на примере тройных систем, было показано, что достаточное условие устойчивости (13,48) при изотермо-изобарическом изменении состава фазы по нодам может быть представлено следующим образом:

$$\sum_{i=1}^{n} y_i^{(1)} x_i^{(2)} > 0. \qquad (16,50)$$

Равенство нулю суммы, стоящей в выражении (16,50), возможно лишь на границе устойчивости относительно бесконечно малых изменений состояний фаз.

Поэтому, *согласно формуле* (16,49), *огибающие нод касаются изотермо-изобарических многообразий составов на границе устойчивости относительно бесконечно малых изменений состояний фаз. В области устойчивых состояний фаз линии открытых фазовых процессов всегда пересекают изотермо-изобарические многообразия составов.*

Так, в случае тройных систем раствор — пар кривые открытого испарения всегда пересекают изотермо-изобарические кривые составов. В тетраэдре составов четверной системы кривые открытого испарения всегда пересекают изотермо-изобарические поверхности составов и т. д.

Следовательно, по диаграммам изотермо-изобарических многообразий составов всегда можно сделать качественное суждение относительно хода линий открытых фазовых процессов.

Полученный вывод относительно хода линий открытых фазовых процессов находится в согласии с ранее сделанным заключением о невозможности равновесных открытых фазовых процессов при изотермо-изобарических условиях.

Ранее (гл. 11, § 5) обсуждался вопрос относительно изменения давления пара и температуры кипения при открытом испарении тройного раствора.

Рассмотрим этот вопрос в общем виде для n-компонентной двухфазной системы. Для этого в обобщенном дифференциальном уравнении Ван-дер-Ваальса (8,65) выразим дифференциалы молярных долей в первой фазе по формулам (8,49):

$$V^{(12)}dP = \eta^{(12)}dT + dm^{(2)} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} \zeta_{ik}^{(1)} (x_i^{(2)} - x_i^{(1)})(x_k^{(2)} - x_k^{(1)}). \quad (16,51)$$

Введем обозначение

$$I = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=1}^{n-1} \zeta_{ik}^{(1)} (x_i^{(2)} - x_i^{(1)}) (x_k^{(2)} - x_k^{(1)}). \quad (16,52)$$

Выражение I является однородной квадратичной формой относительно разностей молярных долей, определителем которой является $\Delta_{n-1}^{(1)}$, выражаемый по формуле (3,43). Поскольку, согласно условиям устойчивости, этот определитель положителен, то квадратичная форма (16,52) должна удовлетворять условию

$$I > 0. \quad (16,53)$$

Для изотермических и изобарических условий из уравнения (16,51) согласно обозначению (16,52), следует

$$\left(\frac{dP}{dm^{(2)}}\right)_T = \frac{I}{V^{(12)}}, \quad (16,54)$$

$$\left(\frac{dT}{dm^{(2)}}\right)_P = -T \cdot \frac{I}{Q^{(12)}}. \quad (16,55)$$

Как видно из этих формул, направления изменений давления и температуры сосуществования при открытом фазовом процессе определяются знаками объемного $(V^{(12)})$ и теплового $(Q^{(12)})$ эффектов образования второй фазы из первой.

Для систем раствор (1) — пар (2) объемный и тепловой эффекты положительны, и поэтому

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{dP}{dm^{(2)}}\right)_T > 0, \\ \left(\frac{dT}{dm^{(2)}}\right)_P < 0. \end{aligned}\right\} \qquad (16,56)$$

При оценке знаков дифференциалов dP и dT следует учесть тот факт, что при открытом испарении масса раствора уменьшается, и поэтому дифференциал $dm^{(2)}$ является отрицательной величиной.

Следовательно, *при открытом испарении раствора давление пара уменьшается, а температура кипения повышается* [76, 100].

Поэтому в дальнейшем под началом линии открытого испарения будет подразумеваться точка состава, которой отвечают наивысшее давление пара и наинизшая температура кипения, а под концом линии открытого испарения — точка, которой отвечают наинизшее давление пара и наивысшая температура кипения.

Обратимся теперь к анализу хода кривых открытого испарения вблизи от сторон и вершин треугольника составов, а также вблизи от точек составов двойных и тройных азеотропов.

В основу обсуждения будут положены общее и локальное уравнения кривых открытого испарения (16,2) и (16,17).

§ 3. Ход линий открытого испарения вблизи от сторон и вершин треугольника составов

Для анализа хода линий открытого испарения обратимся к общему дифференциальному уравнению (16,2).

Согласно последнему, вблизи от стороны треугольника составов A_1A_3 должно выполняться условие

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P\,(T)} \to 0 \quad \text{при } x_2^{(1)} \to 0, \qquad (16,57)$$

а вблизи стороны A_2A_3 — условие

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P\,(T)} \to \infty \quad \text{при } x_1^{(1)} \to 0. \qquad (16,58)$$

Отсюда следует, что *линии открытого испарения в непосредственной близости от сторон треугольника составов проходят параллельно последним.*

Этот вывод является очевидным, поскольку стороны треугольника являются линиями открытого испарения соответствующих бинарных систем.

Для анализа хода линий открытого испарения вблизи вершин треугольника составов следует обратиться к локальному дифференциальному уравнению (16,17), которое справедливо для окрестностей особых точек.

Рассмотрим ход линий открытого испарения вблизи от вершины A_3, где для коэффициентов A_{11}, A_{12}, A_{22}, A_{21} уравнеиия (16,17) выполняются условия (16,25).

Легко заметить, что для вершины A_3 величины a_{11} и a_{22} являются предельными значениями коэффициентов распределения соответственно первого и второго компонентов между фазами, состоящими из третьего компонента:

$$\begin{aligned} a_{11} &= K_1^{(3)}, \\ a_{22} &= K_2^{(3)}. \end{aligned} \tag{16,59}$$

Поэтому, согласно выражениям (16,25) и (16,59), уравнение (16,17) принимает вид

$$\frac{d\xi}{d\theta} = \frac{\xi}{\theta} \cdot \frac{K_2^{(3)} - 1}{K_1^{(3)} - 1}. \tag{16,60}$$

Согласно уравнениям (14,22) и (14,23), для окрестности вершины A_3 предельные значения производных давления и температуры выражаются формулами

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\, x_2^{(1)}}^{(A_3)} &= (K_1^{(3)} - 1) \cdot \frac{RT}{V^{(12)}}, \\ \left(\frac{dP}{dx_2^{(1)}}\right)_{T,\, x_1^{(1)}}^{(A_3)} &= (K_2^{(3)} - 1) \cdot \frac{RT}{V^{(12)}}; \end{aligned}\right\} \tag{16,61}$$

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\, x_2^{(1)}}^{(A_3)} &= -(K_1^{(3)} - 1) \cdot \frac{RT^2}{Q^{(12)}}, \\ \left(\frac{dT}{dx_2^{(1)}}\right)_{P,\, x_1^{(1)}}^{(A_3)} &= -(K_2^{(3)} - 1) \cdot \frac{RT^2}{Q^{(12)}}. \end{aligned}\right\} \tag{16,62}$$

Поэтому дифференциальное уравнение (16,60) можно записать так:

$$\frac{d\xi}{d\theta} = \frac{\xi}{\theta} \cdot \frac{\left(\frac{dP}{dx_2^{(1)}}\right)_{T,\, x_1^{(1)}}^{(A_3)}}{\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)_{T,\, x_2^{(1)}}^{(A_3)}} \tag{16,63}$$

и

$$\frac{d\xi}{d\theta}=\frac{\xi}{\theta}\cdot\frac{\left(\dfrac{dT}{dx_2^{(1)}}\right)_{P,\ x_1^{(1)}}^{(A_3)}}{\left(\dfrac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\ x_2^{(1)}}^{(A_3)}}. \qquad (16,64)$$

Дифференциальные уравнения (16,60), (16,63) и (16,64) описывают ход линий открытого испарения в окрестности вершины треугольника составов A_3.

Интегрирование уравнения (16,60) дает

$$\xi=C\theta^{\frac{K_2^{(3)}-1}{K_1^{(3)}-1}}, \qquad (16,65)$$

где C — константа интегрирования.

Из уравнений (16,60) и (16,65) видно, что возможны два качественно различных хода линий открытого испарения в окрестности вершины A_3:

1) если $\dfrac{K_2^{(3)}-1}{K_1^{(3)}-1}>0$ и $\theta\to 0$, то $\xi\to 0$, (16,66)

и, следовательно, линии открытого испарения выходят из вершины A_3;

2) если $\dfrac{K_2^{(3)}-1}{K_1^{(3)}-1}<0$ и $\theta\to 0$, то $\xi\to\infty$, (16,67)

и, следовательно, линии открытого испарения проходят около вершины A_3, минуя ее.

Случай 1. Здесь возможны два варианта.

а) Оба коэффициента распределения больше единицы

$$\left.\begin{aligned}K_1^{(3)}&>1,\\ K_2^{(3)}&>1.\end{aligned}\right\} \qquad (16,68)$$

Так как, согласно равенству (16,65),

$$\frac{\xi}{\theta}=C\theta^{\frac{K_2^{(3)}-K_1^{(3)}}{K_1^{(3)}-1}}, \qquad (16,69)$$

то при стремлении θ и ξ к нулю имеют место зависимости:

если $K_1^{(3)}>K_2^{(3)}$, то $\dfrac{\xi}{\theta}\to\infty$; (16,70)

если $K_1^{(3)}<K_2^{(3)}$, то $\dfrac{\xi}{\theta}\to 0$. (16,71)

б) Оба коэффициента распределения меньше единицы:

$$\left.\begin{aligned}K_1^{(3)}&<1,\\ K_2^{(3)}&<1.\end{aligned}\right\} \qquad (16,72)$$

Тогда, согласно равенству (16,69), при стремлении θ и ξ к нулю выполняются условия:

$$\text{если } K_1^{(3)} > K_2^{(3)}, \text{ то } \frac{\xi}{\theta} \to 0; \quad (16,73)$$

$$\text{если } K_1^{(3)} < K_2^{(3)}, \text{ то } \frac{\xi}{\theta} \to \infty. \quad (16,74)$$

Сравнение этих двух возможных вариантов позволяет сделать вывод:

если пар обогащен (обеднен) по сравнению с раствором первым и вторым компонентами, то линии открытого испарения, выходя из вершины A_3, касаются той стороны треугольника составов, для которой коэффициент распределения меньше (больше).

Как видно из уравнений (16,63) и (16,64), о расположении линий открытого испарения в окрестности вершины A_3 можно судить по данным о начальном ходе кривых давления пара и температуры кипения бинарных систем A_1+A_3 и A_2+A_3, когда концентрации первого и второго компонентов малы.

Согласно этим уравнениям, рассматриваемый случай имеет место тогда, когда обе кривые давления, а также обе кривые температуры являются либо восходящими, либо нисходящими. Иначе говоря, знаки производных (16,61), а также и знаки производных (16,62) одинаковы.

Так как при выполнении неравенств (16,72), согласно уравнениям (16,61) и (16,62), бо́льшему коэффициенту распределения будет отвечать меньший по абсолютной величине начальный тангенс угла наклона кривых давления и температуры бинарных систем, то на основании выражений (16,70), (16,71) и (16,73), (16,74) можно сформулировать следующее общее правило:

линии открытого испарения вблизи от угловых точек, из которых исходят две повышающиеся или понижающиеся кривые давления пара и температуры кипения бинарных систем, касаются всегда той стороны треугольника составов, на которой начальный наклон бинарной кривой давления пара и температуры кипения меньше.

На рис. 16.2 и 16.3 графически изображены оба варианта рассматриваемого случая. Рис. 16.2 отвечает условию (16,68), а рис. 16.3 — условию (16,72). Кривые *BC* и *BD* изображают начальный ход давления пара бинарных систем A_1+A_3 и A_2+A_3. Сплошными линиями изображен ход кривых открытого испарения в окрестности вершины A_3, а пунктирными линиями — ход изотермо-изобарических кривых составов.

Случай 2. Для того чтобы выполнялось условие (16,67), необходимо выполнение неравенств

$$\left.\begin{matrix} K_1^{(3)} > 1, \\ K_2^{(3)} < 1, \end{matrix}\right\} \quad \text{или} \quad \left.\begin{matrix} K_1^{(3)} < 1, \\ K_2^{(3)} > 1. \end{matrix}\right\} \quad (16,75)$$

Неравенства (16,75) имеют место тогда, когда одна из бинарных кривых давления и температуры кипения имеет восходящий, а другая нисходящий начальный ход. В этом случае пар одним из двух компонентов (A_1 или A_2) обогащен, а другим обеднен по сравнению с раствором.

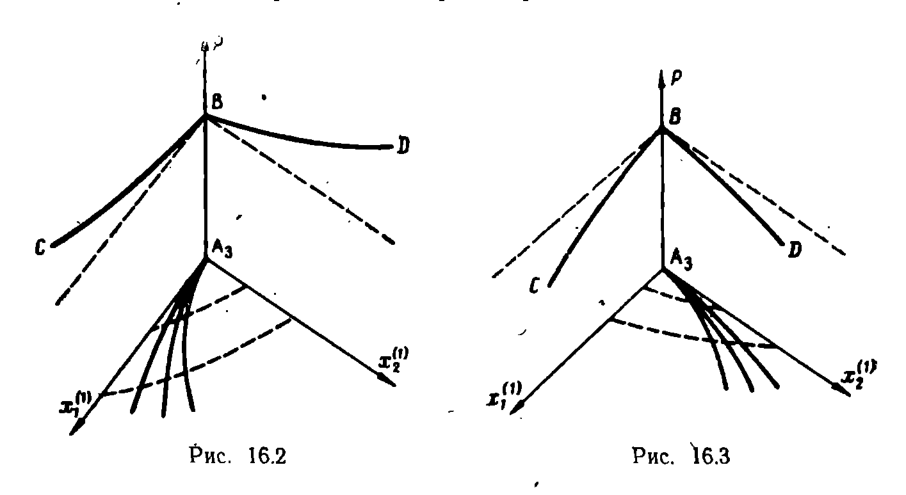


Рис. 16.2 Рис. 16.3

Согласно формуле (16,65), при выполнении неравенств (16,75) имеют место следующие условия:

$$\left.\begin{array}{l}\text{если } \theta \to 0, \text{ то } \xi \to \infty, \\ \text{если } \xi \to 0, \text{ то } \theta \to \infty.\end{array}\right\} \qquad (16,76)$$

Отсюда следует, что в рассматриваемом случае линии открытого испарения вблизи от вершины A_3 имеют гиперболический ход. Стороны треугольника составов A_1A_3 и A_2A_3 являются их асимптотами.

При $\theta \to 0$ молярные доли первого и второго компонентов при движении по линиям открытого испарения изменяются симбатно, а при $\xi \to 0$ — антибатно.

На рис. 16.4 изображен ход кривых давления пара бинарных систем (*BC* и *BD*), линий открытого испарения (сплошные кривые) и изотермо-изобарических кривых составов (пунктирные линии в треугольнике составов).

На основании изложенного можно сформулировать следующее положение:

вблизи от угловых точек, из которых выходят кривые давления пара и температуры кипения бинарных систем с различными по знаку наклонами, линии открытого испарения имеют гиперболический ход.

Как видно из рис. 16.2 и 16.3, в первом случае вершина треугольника составов A_3 является вырожденной („точечной")

изотермой-изобарой. Изотермо-изобарические кривые составов, проходящие вблизи от вершины, замыкают последнюю. Во втором случае (рис. 16.4) вершина A_3 является концом одной из конечных изотерм-изобар.

Поэтому можно сформулировать следующее правило: *линии открытого испарения выходят из данной угловой точки, если последняя является выроженной („точечной") изотермой-изобарой; если же угловая точка является концом конечной изотермо-изобарической кривой составов, то линии открытого испарения вблизи от этой точки имеют гиперболический ход.*

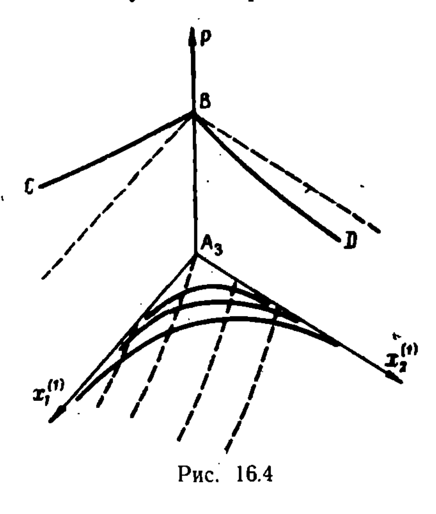


Рис. 16.4

Легко заметить, что это правило находится в полном согласии с ранее доказанным положением о том, что линии открытого испарения, согласно требованиям условий устойчивости относительно непрерывных изменений, должны пересекать изотермо-изобарические кривые составов.

§ 4. Ход линий открытого испарения в треугольнике составов вблизи от точек бинарных азеотропов

Рассмотрим ход кривых открытого испарения вблизи от точки состава бинарного азеотропа M_{23}, состоящего из второго и третьего компонентов.

Ранее было доказано, что точки составов бинарных и тройных азеотропов могут быть либо узловыми, либо седловинными точками.

Согласно выражениям (16,29), локальное дифференциальное уравнение (16,17) для окрестности точки бинарного азеотропа M_{23} имеет вид

$$\frac{d\xi}{d\theta} = \frac{a_{22}-1}{a_{11}-1}\cdot\frac{\xi}{\theta} + \frac{a_{21}+\beta_2\gamma_1}{a_{11}-1}. \tag{16,77}$$

Введем обозначения

$$q \equiv \frac{a_{22}-1}{a_{11}-1}, \tag{16,78}$$

$$S \equiv \frac{a_{21}+\beta_2\gamma_1}{a_{11}-1}. \tag{16,79}$$

Тогда полученное уравнение можно записать следующим образом:

$$\frac{d\xi}{d\theta}=q\cdot\frac{\xi}{\theta}+S. \tag{16,80}$$

Для того чтобы разделить переменные, введем новую переменную v, определяемую по формуле

$$\xi\equiv v\theta. \tag{16,81}$$

Тогда получим

$$\frac{d\xi}{d\theta}=v+\theta\cdot\frac{dv}{d\theta}=qv+S. \tag{16,82}$$

Отсюда

$$\theta dv=[(q-1)v+S]\,d\theta \tag{16,83}$$

и, следовательно,

$$\int\frac{dv}{v(q-1)+S}=\int\frac{d\theta}{\theta}+\text{const}. \tag{16,84}$$

Поскольку, вообще говоря, величины a_{11} и a_{22} имеют различные значения, то коэффициент q не равен единице. Поэтому в результате интегрирования получим

$$v(q-1)+S=C'\theta^{q-1} \tag{16,85}$$

или, согласно определению (16,81),

$$\xi=C\theta^{q}-\frac{S}{q-1}\theta, \tag{16,86}$$

где C и C' — константы интегрирования.

Уравнение (16,86) позволяет обсудить ход кривых открытого испарения в окрестности точки бинарного азеотропа. Путем варьирования значения константы интегрирования C можно получить уравнение любой линии открытого испарения, проходящей в окрестности точки M_{23}.

При $C=0$ уравнение (16,86) принимает вид

$$\xi=-\frac{S}{q-1}\theta. \tag{16,87}$$

Легко заметить, что это — уравнение прямой, выходящей из точки состава бинарного азеотропа.

Таким образом, *среди кривых открытого испарения, проходящих в окрестности точки бинарного азеотропа, имеется линия, которая является прямой и выходит из точки бинарного азеотропа.*

Эту линию называют *особой (сингулярной).*

Для анализа хода кривых открытого испарения с помощью уравнения (16,86) необходимо выяснить, с какими факторами связан знак величины q. Для этого надо обратиться к формуле (16,78), где фигурируют значения постоянных величин a_{11} и a_{22}, относящиеся к точке бинарного азеотропа.

Согласно выражениям (16,10), величина a_{22} характеризует наклон кривой, изображающей зависимость молярной доли первого компонента в паре от его молярной доли в растворе, в точке бинарного азеотропа (см. рис. 9.4). Если давление пара бинарной системы $A_2 + A_3$ имеет максимум, а температура кипения — минимум, то величина a_{22} меньше единицы. В случае же минимума давления пара и максимума температуры кипения величина a_{22} больше единицы.

Следовательно, должны выполняться условия:

$$\left.\begin{array}{l}\text{для максимума давления}\\ \text{и минимума температуры}\end{array}\right\} a_{22} - 1 < 0; \qquad (16,88)$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{для минимума давления}\\ \text{и максимума температуры}\end{array}\right\} a_{22} - 1 > 0. \qquad (16,89)$$

Таким образом, знак числителя величины q связан с типом экстремума давления и температуры бинарной системы $A_2 + A_3$.

Величина a_{11} в данном случае является предельным коэффициентом распределения первого компонента между жидкой фазой и паром бинарного азеотропа, состоящего из второго и третьего компонентов, т. е.

$$a_{11} = K_1^{(2,3)}. \qquad (16,90)$$

Согласно (14,51) и (14,52), для тройных систем в окрестности точки бинарного азеотропа M_{23} справедливы уравнения:

$$\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)^{э}_{T,\, x_2^{(1)}} = (K_1^{(2,3)} - 1)\,\frac{RT}{V^{(12)}}, \qquad (16,91)$$

$$\left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)^{э}_{P,\, x_2^{(1)}} = -\,(K_1^{(2,3)} - 1)\,\frac{RT^2}{Q^{(12)}}. \qquad (16,92)$$

Отсюда видно, что значение величины a_{11} связано с ходом поверхностей давления и температуры в окрестности точки бинарного азеотропа:

если $\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)^{э}_{T,\, x_2^{(1)}} > 0$ и $\left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)^{э}_{P,\, x_2^{(1)}} < 0$,

то $$a_{11} - 1 > 0; \qquad (16,93)$$

если $\left(\frac{dP}{dx_1^{(1)}}\right)^{э}_{T,\, x_2^{(1)}} < 0$ и $\left(\frac{dT}{dx_1^{(1)}}\right)^{э}_{P,\, x_2^{(1)}} > 0$,

то $$a_{11} - 1 < 0. \qquad (16,94)$$

Таким образом, знак величины q связан с типом бинарного экстремума и ходом поверхностей давления и температуры вблизи от точки бинарного азеотропа. Иначе говоря, знак этой величины связан с типом складки (хребет или лощина) на поверхностях давления и температуры и ее ходом (восходящим или нисходящим) вблизи от точки бинарного азеотропа:

Как видно из локального уравнения (16,86), следует различать два качественно различных случая.

Случай 1. Показатель степени q положнтелен: .

$$q > 0, \qquad (16,95)$$

что, согласно уравнению (16,88), имеет место при выполнении условий

$$\left.\begin{array}{l} a_{11} > 1 \text{ и } a_{22} > 1 \\ a_{11} < 1 \text{ и } a_{22} < 1. \end{array}\right\} \qquad (16,96)$$

или

Из уравнения (16,86) следует, что при выполнении условия (16,95) переменная $\xi \to 0$, если $\theta \to 0$. Так как ξ и θ отсчитываются от точки экстремума M_{23}, то это указывает на то, что линии открытого испарения выходят из точки состава бинарного азеотропа M_{23}. При этом надо иметь в виду, что возможны два варианта.

а) Показатель степени q удовлетворяет условию

$$q > 1. \qquad (16,97)$$

Тогда при $\theta \to 0$ первое слагаемое в правой части уравнения (16,86) будет убывать быстрее, чем второе слагаемое. Поэтому при достаточно малых θ уравнение (16,86) перейдет в уравнение (16,87). Отсюда следует, что при выполнении условия (16,97) линии открытого испарения, выходя из точки бинарного азеотропа, касаются той особой линии открытого испарения, которая имеет линейный ход и была названа сингулярной линией.

б) Показатель степени q удовлетворяет условию

$$1 > q > 0. \qquad (16,98)$$

Тогда, согласно уравнению (16,86), отношение $\frac{\xi}{\theta} \to \infty$ при $\theta \to 0$.

Следовательно, при выполнении условия (16,98) линии открытого испарения, выходя из точки бинарного азеотропа, касаются стороны треугольника составов A_2A_3.

Следовательно, можно сформулировать следующее положение:

если показатель степени q положителен, то линии открытого испарения выходят из точки состава бинарного азеотропа, касаясь или стороны треугольника составов $(1 > q > 0)$, *или особой линии* $(q > 1)$.

На рис. 16.5 графически изображены рассмотренные два варианта. Кривая $M_{23}N$ — особая линия, выходящая из точки бинарного азеотропа M_{23} и имеющая первоначально прямолинейный ход.

На рис. 16.6 изображена поверхность давления пара, для которой выполняются первые два неравенства в системе неравенств (16,96). Бинарная система A_2+A_3 имеет минимум давления пара. При выходе из точки минимума внутрь треугольника составов давление пара возрастает.

На рис. 16.7 изображена поверхность давления пара, для которой выполняется вторая пара неравенств в системе неравенств (16,96). Бинарная система A_2+A_3 имеет максимум давления пара. При выходе из точки максимума внутрь треугольника давление пара уменьшается.

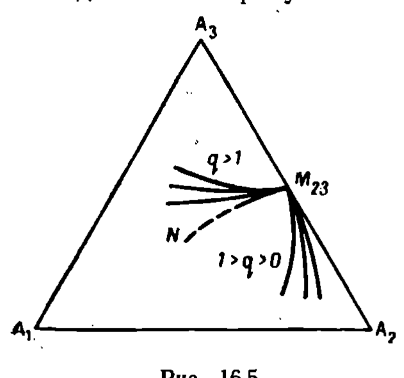


Рис. 16.5

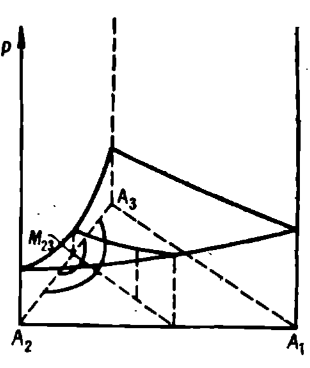


Рис. 16.6

Общим для обеих диаграмм, изображенных на рис. 16.6 и 16.7, является одинаковое расположение изотермо-изобарических кривых составов в окрестности точки бинарного экстремума M_{23}. Оба конца этих изотерм-изобар расположены на стороне A_2A_3. Точка бинарного азеотропа является вырожденной („точечной") изотермой-изобарой.

В этом заключается характерная особенность рассматриваемого первого случая.

Случай 2. Показатель степени q отрицателен:

$$q < 0. \tag{16,99}$$

В этом случае должны выполняться неравенства

$$a_{11} > 1 \text{ и } a_{22} < 1$$

или

$$a_{11} < 1 \text{ и } a_{22} > 1. \tag{16,100}$$

Из локального уравнения (16,86) при условии (16,99) следует:

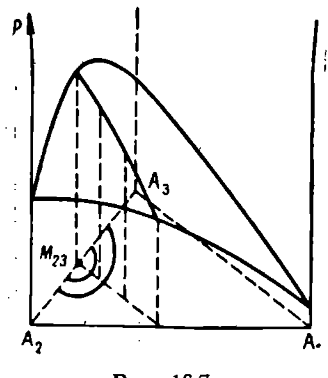
при $$\theta \to 0 \quad \xi \to \pm\infty; \tag{16,101}$$

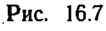
при $$\theta \to \infty \quad \xi \to -\frac{S}{q-1}\theta. \tag{16,102}$$

На основании этого можно сформулировать следующее положение:

если показатель q отрицателен, то линии открытого испарения в окрестности точки состава бинарного азеотропа имеют гиперболический ход; асимптотами являются сторона треугольника и особая линия открытого испарения с прямолинейным ходом.

Так как особая линия открытого испарения разграничивает два семейства кривых открытого испарения с гиперболическим ходом, то ее принято называть *разделяющей линией.*




Рис. 16.7

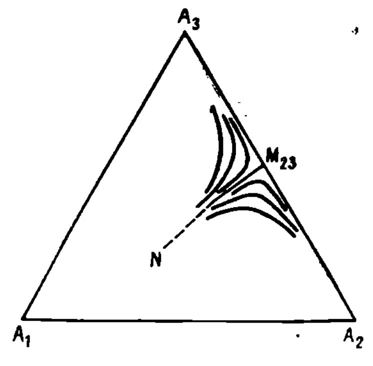


Рис. 16.8

Рассматриваемый случай изображен на рис. 16.8. Здесь $M_{23}N$ — разделяющая линия, являющаяся, так же как и отрезки стороны $M_{23}A_2$ и $M_{23}A_3$, асимптотой для линий открытого испарения, которые проходят вблизи от точки бинарного азеотропа M_{23}, минуя ее.

На рис. 16.9 изображена поверхность давления пара, для которой выполняются первые два неравенства в системе (16,100). Кривая давления пара бинарной системы имеет точку минимума, при выходе из которой внутрь треугольника составов давление пара уменьшается. Точка состава бинарного азеотропа M_{23} принадлежит одной из изотермо-изобарических кривых составов.

На рис. 16.10 изображена поверхность давлення, для которой выполняется вторая пара неравенств в системе (16,100). Кривая давления пара бинарной системы $A_2 + A_3$ имеет точку максимума, при выходе из которой внутрь треугольника составов давление пара возраетает. Точка состава M_{23} также принадлежит одной из изотерм-изобар.

Такнм образом, в 1-м случае ($q > 0$) точка бинарного азеотропа является узлом для линий открытого испарения, а во 2-м случае ($q < 0$) — седловинной точкой. Это различие находит свое выражение и в расположении изотермо-изобарических кривых составов, поскольку между семействами изотерм-изобар и линий открытого испарения существует взаимосвязь.

Поэтому можно сформулировать следующее правило: *если точка состава бинарного азеотропа является вырodившейся изотермой-изобарой, то линии открытого испарения входят или выходят из нее; если точка бинарного экстремума принадлежит одной из конечных изотерм-изобар, то, за исключением разделяющей линии, кривые открытого испарения имеют гиперболический ход.*

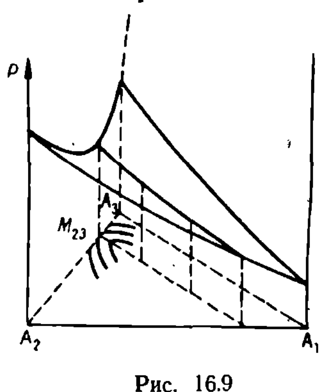


Рис. 16.9

Рис. 16.10

§ 5. Ход линий открытого испарения в треугольиике составов вблизи от точек тройиых азеотропов

Рассмотрнм ход линий открытого испарения в окрестности точек составов тройных азеотропов.

Согласно выражениям (16,31), локальное дифференциальное уравнение (16,17) для окрестности точки тройного азеотропа принимает вид

$$\frac{d\xi}{d\theta}=\frac{a_{21}\theta+(a_{22}-1)\,\xi}{(a_{11}-1)\,\theta+a_{12}\xi}\,. \qquad (16,103)$$

Это уравнение позволяет обсудить ход линий открытого испарения вблизи от точек тройных азеотропов.

С целью разделения переменных введем новую переменную v, определяемую по формуле (16,81).

Тогда уравнение (16,103) можно записать следующим образом:

$$\frac{d\xi}{d\theta}=v+\theta\frac{d\xi}{d\theta}=\frac{(a_{22}-1)\,v+a_{21}}{a_{12}v+(a_{11}-1)}\,. \qquad (16,104)$$

Отсюда находим

$$d\ln\theta=-\frac{a_{12}v+(a_{11}-1)}{a_{12}v^2+[(a_{11}-1)-(a_{22}-1)]\,v-a_{21}}\,dv, \qquad (16,105)$$

или иначе

$$-2d\ln\theta=d\ln\{a_{12}v^2+[(a_{11}-1)-(a_{22}-1)]\,v-a_{21}\}+$$
$$+\frac{(a_{11}-1)+(a_{22}-1)}{a_{12}v^2+[(a_{11}-1)-(a_{22}-1)]\,v-a_{21}}\,dv. \qquad (16,106)$$

Корнями уравнения

$$f(v) \equiv a_{12}v^2 + [(a_{11}-1)-(a_{22}-1)]\,v - a_{21} = 0 \quad (16,107)$$

являются

$$\left.\begin{aligned} v_1 &= \frac{(a_{22}-1)-(a_{11}-1)+L}{2a_{12}}, \\ v_2 &= \frac{(a_{22}-1)-(a_{11}-1)-L}{2a_{12}}, \end{aligned}\right\} \quad (16,108)$$

где

$$L \equiv \left|\sqrt{[(a_{11}-1)-(a_{22}-1)]^2+4a_{12}a_{21}}\right| > 0. \quad (16,109)$$

Согласно формуле (16,44), выражение, стоящее под знаком квадратного корня, является положительной величиной. Поэтому величина L является действительной и отлична от нуля.

Таким образом, имеем

$$f(v) = a_{12}(v-v_1)(v-v_2), \quad (16,110)$$

и, следовательно,

$$-2d\ln\theta = d\ln[a_{12}(v-v_1)(v-v_2)] + \frac{(a_{11}-1)+(a_{22}-1)}{a_{12}(v-v_1)(v-v_2)}\,dv. \quad (16,111)$$

Легко заметить, что

$$a_{12}(v_1-v_2) = L. \quad (16,112)$$

Поэтому последнее выражение после преобразования второго слагаемого в правой части можно записать следующим образом:

$$-2d\ln\theta = \ln[a_{12}(v-v_1)(v-v_2)] + \\ + \frac{(a_{11}-1)+(a_{22}-1)}{L}\left(\frac{dv}{v-v_1}-\frac{dv}{v-v_2}\right). \quad (16,113)$$

После интегрирования, замены v отношением $\frac{\xi}{\theta}$ и простого преобразования получим

$$\xi - v_1\theta = C(\xi - v_2\theta)^q, \quad (16,114)$$

где C — константа интегрирования и

$$q \equiv \frac{(a_{11}-1)+(a_{22}-1)-L}{(a_{11}-1)+(a_{22}-1)+L}. \quad (16,115)$$

Уравнение (16,114) является локальным интегральным уравненнем семейства линий открытого испарения для окрестности точек составов тройного азеотропа. Варьируя значения константы интегрирования C, получим уравнения различных кривых семейства линий открытого испарения.

Как видно из уравнения (16,114), имеются две особые линии открытого испарения, уравнения которых можно получить, если положить, что константа интегрнрования C равна нулю или бесконечности.

Если $C=0$, то

$$\xi - v_1\theta = 0; \qquad (16,116)$$

если же $C=\infty$, то

$$\xi - v_2\theta = 0. \qquad (16,117)$$

Так как v_1 и v_2, согласно формулам (16,107) — (16,109), имеют различные значения, то уравнения (16,116) и (16,117) являются различными.

В рассматриваемом случае отсчет переменных θ и ξ ведется от точки состава тройного азеотропа. Поэтому уравнения (16,116) и (16,117) являются уравнениями двух прямых линий, пересекающихся в точке состава тройного азеотропа.

Следовательно, *среди семейства линий открытого испарения имеются две особые линии, проходящие через точку состава тройного экстремума и имеющие вблизи от указанной точки линейный ход.*

Теперь необходимо проанализировать ход линий открытого испарения в окрестности точки тройного экстремума в общем виде. Для этого выясним, от каких факторов зависят знак и величина показателя степени q.

Согласно формулам (12,37) — (12,39), для точки максимума и минимума давления пара и температуры кипения тройного раствора должно выполняться условие

$$A \equiv \begin{vmatrix} a_{11}-1 & a_{12} \\ a_{21} & a_{22}-1 \end{vmatrix} > 0, \qquad (16,118)$$

а для тройной седловинной точки — условие

$$A \equiv \begin{vmatrix} a_{11}-1 & a_{12} \\ a_{21} & a_{22}-1 \end{vmatrix} < 0. \qquad (16,119)$$

Согласно формуле (16,109), выражение для L можно записать следующим образом:

$$L = \left| \sqrt{[(a_{11}-1)+(a_{22}-1)]^2 - 4\,[(a_{11}-1)(a_{22}-1)-a_{12}a_{21}]} \right| = \\ = \left| \sqrt{[(a_{11}-1)+(a_{22}-1)]^2 - 4A} \right|. \qquad (16,120)$$

В числителе и знаменателе выражения для q (16,115) стоят разности $(a_{11}-1)$ и $(a_{22}-1)$, знак которых, согласно формулам (12,37) и (12,38), определяется типом тройного экстремума.

Поэтому знак показателя степени q и его значение определяются типом экстремума и формой поверхности давления и температуры в окрестности точки экстремума.

Как видно из уравнения (16,114), следует различать два качественно различных случая.

С л у ч а й 1. Показатель степени q положителен:

$$q > 0. \qquad (16,121)$$

Как будет показано ниже, это условие выполняется для точек максимума и минимума давления и температуры сосуществования тройного раствора и пара.

а) Максимум давления пара и минимум температуры кипения.

Согласно выражениям (12,37), (16,115), (16,118) и (16,120), должны выполняться следующие условия:

$$\left.\begin{aligned} 0 < L < |(a_{11}-1)+(a_{22}-1)|, \\ (a_{11}-1)+(a_{22}-1)<0, \\ q > 1. \end{aligned}\right\} \qquad (16,122)$$

Поэтому для данного класса азеотропов выполняется условие положительности показателя степени q.

Тогда из уравнения (16,114) следует, что если $\theta \to 0$, то и $\xi \to 0$.

Следовательно, все линии открытого испарения проходят через точку состава тройного азеотропа. Последняя является узлом для линий открытого испарения.

Путем дифференцирования уравнения (16,114) находим

$$\frac{d\xi}{d\theta} = \frac{v_1 - Cqv_2(\xi - v_2\theta)^{q-1}}{1 - Cq(\xi - v_2\theta)^{q-1}}. \qquad (16,123)$$

Отсюда видно, что при $\theta \to 0$ и $\xi \to 0$

$$\frac{d\xi}{d\theta} \to v_1 \qquad (16,124)$$

так как показатель степени $(q-1)$, согласно (16,122), положителен.

Следовательно, *в случае минимума давления пара и максимума температуры кипения линии открытого испарения проходят через точку состава тройного азеотропа, касаясь особой линии, уравнением которой является* (16,116).

б) Минимум давления пара и максимум температуры кипения.

Согласно формулам (12,38), (16,115), (16,118) и (16,120), для азеотропов этого класса должны выполняться условия:

$$\left.\begin{aligned} (a_{11}-1)+(a_{22}-1) > L > 0, \\ (a_{11}-1)+(a_{22}-1) > 0, \\ 1 > q > 0. \end{aligned}\right\} \qquad (16,125)$$

Следовательно, точка состава тройного азеотропа также является узлом.

Согласно (16,123), при $\theta \to 0$ и $\xi \to 0$

$$\frac{d\xi}{d\theta} \to v_2. \qquad (16,126)$$

Таким образом, линии открытого испарения, проходя через точку состава тройного азеотропа, касаются особой линии, уравнением которой является (16,117).

На основании изложенного можно сформулировать следующее общее правило:

если тройной азеотроп имеет максимальное или минимальное значение давления пара и температуры кипения, то линии открытого испарения проходят через точку состава тройного азеотропа, касаясь одной из особых линий.

Случай 2. Показатель степени q отрицателен.

Легко заметить, что это условие выполняется для седловинных азеотропов. Действительно, если учесть выражения (16,115), (16,119) и (16,120), то получим неравенства

$$\left.\begin{array}{c} L > |(a_{11}-1)+(a_{22}-1)|, \\ q<0. \end{array}\right\} \qquad (16,127)$$

Как видно из уравнения (16,114), переменные θ и ξ при условии (16,127) не могут одновременно принимать нулевые значения. Следовательно, линии открытого испарения, за исключением двух особых линий, проходя вблизи от точки состава седловинного азеотропа, минуют последнюю. Таким образом, точка состава тройного азеотропа, для которой выполняется условие (16,127), является седловинной точкой.

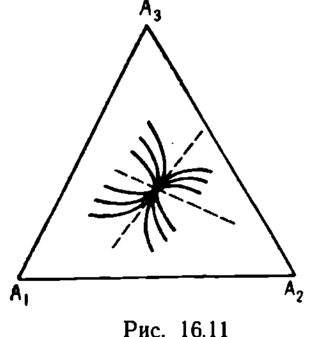


Рис. 16.11

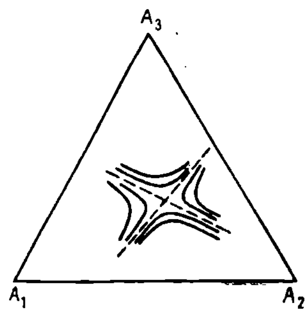


Рис. 16.12

Так как линии открытого испарения (за исключением особых линий) не могут пересекать друг друга, то особые линии являются для них асимптотами.

Таким образом, можно сформулировать следующее положение:

если азеотроп является седловинным, то линии открытого испарения имеют в окрестности точки состава этого азеотропа гиперболический ход, причем прямолинейные участки двух особых линий являются их асимптотами.

На рис. 16.11 изображен случай 1, когда точка состава тройного азеотропа является узлом. На рис. 16.12 изображен ход линий открытого испарения в окрестности точки состава седловинного азеотропа. Пунктирными линиями обозначены особые кривые открытого испарения, имеющие вблизи от точки азеотропа прямолинейный ход.

§ 6. О ходе кривых состава пара тройных систем

Как уже отмечалось, кривой состава пара называется кривая, по которой изменяется состав пара, образующегося в результате процесса открытого испарения. Кривые состава пара лежат на выпуклой стороне линий открытого испарения.

Легко заметить, что узловые точки (узловые вершины, точки составов азеотропов с максимумами и минимумами давления пара и температуры кипения) являются общими точками линий открытого испарения и кривых состава пара. Иначе говоря, *линии открытого испарения и кривые состава пара имеют общие начальные и конечные точки.*

Это следует из того, что узловые точки расположены на линиях открытого испарения и что им отвечают одинаковые составы сосуществующих раствора и пара.

Выясним теперь, каков ход кривых состава пара вблизи от особых точек тройных систем.

Пусть $\theta^{(2)}$ и $\xi^{(2)}$ — малые величины, определяемые по формулам

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(2)} &= x_1^0 + \theta^{(2)}, \\ x_2^{(2)} &= x_2^0 + \xi^{(2)}, \end{aligned}\right\} \qquad (16,128)$$

где x_1^0 и x_2^0 — значения молярных долей первого и второго компонентов в особой точке. Так как особым точкам отвечают одинаковые составы сосуществующих фаз, то $x_1^{(1)} = x_1^{(2)} = x_1^0$ и $x_2^{(1)} = x_2^{(2)} = x_2^0$.

Согласно формулам (16,128), справедливо

$$\left.\begin{aligned} dx_1^{(2)} &= d\theta^{(2)}, \\ dx_2^{(2)} &= d\xi^{(2)}. \end{aligned}\right\} \qquad (16,129)$$

Аналогичные формулы были введены для молярных долей в растворе (см. формулы (16,5)). Поэтому коэффициенты a_{11} и a_{22}, определяемые по формулам (16,10), можно записать следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} a_{11} &= \left(\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}}\right)^0_{T,\, x_2^{(1)}} = \left(\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}}\right)^0_{P,\, x_2^{(1)}} = \left(\frac{d\theta^{(2)}}{d\theta^{(1)}}\right)^0_{T,\, x_2^{(1)}} = \\ &= \left(\frac{d\theta^{(2)}}{d\theta^{(1)}}\right)^0_{P,\, x_2^{(1)}}, \\ a_{22} &= \left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_2^{(1)}}\right)^0_{T,\, x_1^{(1)}} = \left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_2^{(1)}}\right)^0_{P,\, x_1^{(1)}} = \left(\frac{d\xi^{(2)}}{d\xi^{(1)}}\right)^0_{T,\, x_1^{(1)}} = \\ &= \left(\frac{d\xi^{(2)}}{d\xi^{(1)}}\right)^0_{P,\, x_1^{(1)}}. \end{aligned}\right\} \qquad (16,130)$$

где верхний индекс 0 указывает на то, что значения производных берутся для особой точки.

Таким образом, справедливо

$$\left.\begin{aligned} d\theta^{(2)} &= a_{11} d\theta^{(1)}, \\ d\xi^{(2)} &= a_{22} d\xi^{(1)}. \end{aligned}\right\} \qquad (16,131)$$

Если проинтегрировать, то получим

$$\left.\begin{aligned} \theta^{(2)} &= a_{11} \theta^{(1)}, \\ \xi^{(2)} &= a_{22} \xi^{(1)}. \end{aligned}\right\} \qquad (16,132)$$

Формулы (16,131) и (16,132) позволяют использовать ранее полученные локальные уравнения семейства линий открытого испарения для анализа хода семейства кривых состава пара, образующегося в результате процесса открытого испарения, в окрестности особых точек.

Для этого необходимо в уравнениях (16,60), (16,65), (16,80), (16,86), (16,87), (16,103) и (16,114) дифференциалы $d\theta^{(1)}$ и $d\xi^{(1)}$ и переменные $\theta^{(1)}$ и $\xi^{(1)}$ заменить по формулам (16,131) и (16,132) на $d\theta^{(2)}$, $d\xi^{(2)}$, $\theta^{(2)}$ и $\xi^{(2)}$.

Согласно выражению (16,60), для окрестности вершины треугольника составов A_1 справедливо

$$\frac{d\xi^{(2)}}{d\theta^{(2)}} = \frac{\xi^{(2)}}{\theta^{(2)}} \cdot \frac{K_1^{(3)}}{K_2^{(3)}} \cdot \frac{K_2^{(3)} - 1}{K_1^{(3)} - 1}, \qquad (16,133)$$

так как в данном случае величины a_{11} и a_{22} удовлетворяют условию (16,59).

Из интегрального уравнения (16,65) следует

$$\xi^{(2)} = C' \left(\theta^{(2)}\right)^{\frac{K_2^{(3)}-1}{K_1^{(3)}-1}}, \qquad (16,134)$$

где

$$C' = C K_2^{(3)} \left(K_1^{(3)}\right)^{\frac{K_2^{(3)}-1}{K_1^{(3)}-1}}. \qquad (16,135)$$

Полученные уравнения (16,133) и (16,134) описывают ход кривых состава пара в окрестности вершины треугольника составов. Сравнение этих уравнений с соответствующими уравнениями для семейства линий открытого испарения показывает, что *ход кривых пара в окрестностях вершин треугольника составов подчинен тем же закономерностям, что и ход кривых открытого испарения.*

Если выполняется условие (16,66), то вершина является узловой точкой семейства кривых пара. Если же выполняется условие (16,67), то вершина является седловинной точкой рассматриваемого семейства.

Локальное дифференциальное уравнение семейства кривых пара для окрестности точки бинарного азеотропа M_{23}, согласно формулам (16,80), (16,131) и (16,132), имеет вид

$$\frac{d\xi^{(2)}}{d\theta^{(2)}} = q \cdot \frac{\xi^{(2)}}{\theta^{(2)}} + S \cdot \frac{a_{22}}{a_{11}}. \qquad (16,136)$$

Интегральное уравнение, согласно выражению (16,86), можно записать следующим образом:

$$\xi^{(2)} = C' \left(\theta^{(2)}\right)^q - \frac{a_{22}}{a_{11}} \cdot \frac{S}{q-1} \theta^{(2)}, \qquad (16,137)$$

где

$$C' = C \cdot \frac{a_{22}}{a_{11}^q}. \qquad (16,138)$$

Из последнего уравнения видно, что тип бинарной особой точки так же, как и в случае семейства линий открытого испарения, определяется знаком показателя степени q. При выполнении условия (16,95) точка состава бинарного азеотропа является узлом семейства кривых пара, а при выполнении условия (16,97) — седловинной точкой.

Следовательно, *ход кривых состава пара в окрестности точки бинарного азеотропа совершенно аналогичен ходу кривых открытого испарения.*

Из локального дифференциального уравнения семейства кривых открытого испарения (16,103) для окрестности точки состава тройного азеотропа можно получить уравнение семейства кривых состава пара:

$$\frac{d\xi^{(2)}}{d\theta^{(2)}} = \frac{a_{22}}{a_{11}} \cdot \frac{a_{21}a_{22}\theta^{(2)} + (a_{22}-1)\,a_{11}\xi^{(2)}}{(a_{11}-1)\,a_{22}\theta^{(2)} + a_{12}a_{11}\xi^{(2)}}. \qquad (16,139)$$

Из интегрального уравнения (16,114) следует:

$$a_{11}\xi^{(2)} - v_1 a_{22}\theta^{(2)} = C' \left(a_{11}\xi^{(2)} - v_2 a_{22}\theta^{(2)}\right)^q, \qquad (16,140)$$

где

$$C' = C \left(a_{11}a_{22}\right)^{1-q}.$$

Отсюда видно, что расположение семейства кривых состава пара в окрестности точек тройных азеотропов также аналогично расположению семейства линий открытого испарения.

Таким образом, из изложенного следует, что *закономерности расположения кривых открытого испарения и состава пара в треугольнике состава одни и те же.*

§ 7. О ходе линий кристаллизации тройных систем

Дифференциальные уравнения открытых фазовых процессов (16,1) и (16,2) можно применить к процессам образования твердых фаз из растворов.

В дальнейшем под линией кристаллизации будет подразумеваться линия, по которой изменяется состав жидкой фазы при образовании из нее твердой фазы. При этом предполагается, что образующаяся твердая фаза непрерывно отводится из сферы фазового процесса.

Если твердая фаза тройной системы содержит все три компонента и имеет переменный состав, то закономерности изменения состава раствора при открытом процессе кристаллизации аналогичны закономерностям процесса открытого испарения. Следует только иметь в виду, что практический интерес представляют лишь изобарические условия.

Однако часто наблюдаются случаи, когда твердая фаза состоит либо из одного компонента, либо из бинарного или тройного соединения и, следовательно, имеет постоянный состав.

Предположим, что твердая (2-я) фаза состоит из тройного соединения. Тогда значения молярных долей в твердой фазе равны:

$$x_1^{(2)} = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2 + \nu_3}, \quad x_2^{(2)} = \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2 + \nu_3}, \quad x_3^{(2)} = \frac{\nu_3}{\nu_1 + \nu_2 + \nu_3}. \qquad (16,141)$$

Поскольку состав твердой фазы постоянен, уравнение (16,2) можно записать следующим образом:

$$\frac{d\left(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}\right)}{d\left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right)} = \frac{x_2^{(2)} - x_2^{(1)}}{x_1^{(2)} - x_1^{(1)}}. \qquad (16,142)$$

Интегрирование этого уравнения приводит к следующим результатам:

$$\frac{x_2^{(2)} - x_2^{(1)}}{x_1^{(2)} - x_1^{(1)}} = C, \qquad (16,143)$$

и, следовательно,

$$x_2^{(1)} = \frac{\nu_2 - C\nu_1}{\nu_1 + \nu_2 + \nu_3} + Cx_1^{(1)}, \qquad (16,144)$$

где C — постоянная интегрирования.

Из последнего уравнения видно, что линии кристаллизации имеют прямолинейный ход и выходят из точки состава тройного соединения.

Если твердая фаза состоит из бинарного соединения $(A_2)_{\nu_2}(A_3)_{\nu_3}$, то уравнение семейства линий кристаллизации может быть получено из равенства (16,144), если положить, что $\nu_1 = 0$:

$$x_2^{(1)} = \frac{\nu_2}{\nu_2 + \nu_3} + Cx_1^{(1)}. \qquad (16,145)$$

В этом случае линии кристаллизации также имеют прямолинейный ход, имея своим началом точку состава бинарного соединения.

Если же твердая фаза состоит из компонента A_1, то $\nu_1=1$ и $\nu_2=\nu_3=0$. Тогда уравнение (16,144) принимает вид

$$x_2^{(1)}=-C(1-x_1^{(1)}). \qquad (16,146)$$

Отсюда видно, что линии кристаллизации выходят из вершины треугольника, отвечающей компоненту A_1.

Таким образом, *в случае твердых фаз постоянного состава линии кристаллизации являются прямыми, выходящими из точек состава твердых фаз.*

Выясним теперь, как изменяется температура при процессе открытой кристаллизации.

Для этого обратимся к формуле (16,55)

$$\left(\frac{dT}{dm^{(2)}}\right)_P=-T\cdot\frac{l}{Q^{(12)}}, \qquad (16,55)$$

где l — положительная величина, а $Q^{(12)}$ — в данном случае дифференциальная молярная теплота кристаллизации, отдаваемая системой, и, следовательно,

$$Q^{(12)}<0. \qquad (16,147)$$

Поэтому справедливо

$$\left(\frac{dT}{dm^{(2)}}\right)>0. \qquad (16,148)$$

Так как при процессе кристаллизации масса раствора уменьшается, то величина $dm^{(2)}$ является отрицательной.

Поэтому, согласно неравенству (16,148), справедливо следующее правило: *при процессе открытой кристаллизации температура сосуществования жидкой и твердой фаз уменьшается.*

§ 8. Правило азеотропии

Выше на основе локальных уравнений были рассмотрены закономерности хода линий открытого испарения вблизи от сторон и вершин треугольника составов, а также в окрестности точек бинарных и тройных азеотропов.

Эти закономерности представляют большую ценность, так как они устанавливают взаимосвязь между некоторыми общими характеристиками тройной и составляющих ее бинарных систем. Однако, имея локальный характер, они не позволяют судить в целом о строе диаграмм давления и температуры сосуществования фаз тройной системы.

Имеющиеся в литературе (см., например, [96]) попытки качественного построения диаграмм основываются на правиле Скрейнемакерса [76], согласно которому при открытом испарении давление пара раствора уменьшается, а температура кипения возрастает. Однако это правило не является достаточным для решения этой задачи и поэтому может приводить

к таким построениям, которые отвечают не реализующимся в природе случаям.

Вопрос относительно возможных типов диаграмм состояния тройных двухфазных систем, а также их числа может быть решен в строгом и общем виде на основе термодинамических условий равновесия гетерогенных систем, критериев устойчивости фаз относительно непрерывных изменений состояний и общих топологических соотношений.

В литературе известны попытки применить топологические понятия и соотношения к диаграммам состояния (главным образом к диаграммам плавкости [20]). Однако они оказались в конечном итоге бесплодными. Причина этого заключается в том, что в абстрактные топологические положения, справедливые в общем виде для совершенно различных по своей природе явлений и процессов, не вкладывалось конкретное содержание, присущее рассматриваемым явлениям и процессам. Невозможно выводить качественные физико-химические закономерности из абстрактных топологических положений. Однако применение методов и данных топологии в термодинамической теории фазовых процессов является правомочным и может иметь существенное значение для развития качественной теории фазовых процессов.

Как известно, особенности термодинамических поверхностей связаны с особыми точками и складками, расположенными на них. Происхождение же особых точек и складок связано с образованием химических соединений и азеотропных смесей. В случае систем раствор—пар исключительное значение в этом отношении имеет явление азеотропии.

Исследование поверхностей давления и температуры сосуществования двух тройных фаз можно свести к анализу расположения семейства некоторых кривых (изотермо-изобарических кривых составов, линий открытого испарения при изотермических или изобарических условиях и др.).

Выше было показано, что локальное уравнение линий открытого испарения имеет первый порядок. Качественная теория дифференциальных уравнений первого порядка разработана весьма детально. Известна количественная связь между числами особых точек различных типов (узлов, седел, фокусов) [105]. Поскольку строй поверхностей давления и температуры определяется числом и типом особых точек, то указанная количественная связь может быть использована для анализа этих поверхностей, если учесть их специфику, обусловленную природой отображаемого процесса [104].

Ранее была рассмотрена термодинамическая теория процессов открытого испарения.

В ее основу были положены: а) условия равновесия между раствором и паром; б) предположение (не противоречащее условиям устойчивости и подтверждаемое опытом) о том, что

возможны такие состояиия систем, когда составы сосуществующих фаз одинаковы; в) критерии устойчивости относительно непрерывных изменений состояний.

На этой основе было выведено дифференциальное уравнение линий открытого испарения; установлена возможность существования особых точек у семейства линий открытого испарения; показано, что в данном случае возможны только узловые и седловинные точки и что фокусы и центры отвечают нереализуемым (лабильным) состояниям.

В задачу настоящего параграфа входит обсуждение количественной связи между числами особых точек различных типов (правила азеотропии) и следствий, вытекающих из этой связи. В основу дальнейшего изложения материала положена работа Гурикова [104].

Вывод правила азеотропии

В качественной теории дифференциальных уравнений первого порядка [105] интегральные кривые рассматриваются не на плоскости, а на сфере. Однако эти два способа рассмотрения кривых эквивалентны, и поэтому результаты, полученные для сферы, могут быть положены в основу рассмотрения интегральных кривых на плоскости, как это имеет место в случае линий открытого испарения.

Рассмотрим сферу и бесконечно протяженную плоскость. Проведем через точку, лежащую на плоскости, и центр сферы прямую. Последняя пересечет сферу в двух точках. Таким образом, можно установить соответствие между точками и кривыми на плоскости и точками и кривыми на сфере, точнее — на ее полусферах, разграниченных экватором. Отображения эвклидовой поверхности на полусферах будут симметричными относительно центра сферы — расположение кривых и особых точек на верхней полусфере будет воспроизводить симметричным образом расположение кривых и особых точек на нижней полусфере.

Введем обозначения: N — число узлов; F' — число фокусов и C — число седел на нижней полусфере; $2N'$ — число узлов и $2C'$ — число седел на экваторе.

Согласно качественной теории дифференциальных уравнений первого порядка, между этими числами существует следующая связь (формула Пуанкаре):

$$N + N' + F = C + C' + 1. \qquad (16,149)$$

Используем эту формулу для установления связи между числами особых точек семейства лииий открытого испарения.

Так как линии открытого испарения изображаются в треугольнике составов на плоскости, то для этого необходимо найти возможность сопоставления этого способа изображения

со способом изображения на сфере, для которого справедлива формула (16,149).

Поступим следующим образом. Из четырех исходных треугольников состава $A_1A_2A_3$ путем сложения построим квадрат так, чтобы треугольники соприкасались одинаковыми сторонами (рис. 16.13). Одинаковые углы обозначены одной и той же буквой (α, β, γ), а одинаковые стороны — одинаковым числом поперечных штрихов.

Полученный квадрат $LPQS$ можно рассматривать как поверхность, которая была получена путем разрезания замкнутой поверхности, гомеоморфной сфере (т. е. взаимно непрерывно и однозначно отображаемой на сфере). Для того чтобы получить из квадрата $LPQS$ эту замкнутую поверхность, надо ввести в соприкосновение (отождествить) стороны PA_2 и QA_2, QR и SR, ST и LT, LA_1 и PA_1. При этом вершины L, P, Q и S сольются в одну точку. Таким образом, замкнутая поверхность состоит из двух квадратов, наложенных друг на друга и соединенных между собой. Эта поверхность будет гомеоморфна сфере. Верхний квадрат будет отображаться на верхней полусфере, а нижний квадрат — на нижней полусфере. Периметр A_1A_2RT будет отображаться на экваторе сферы.

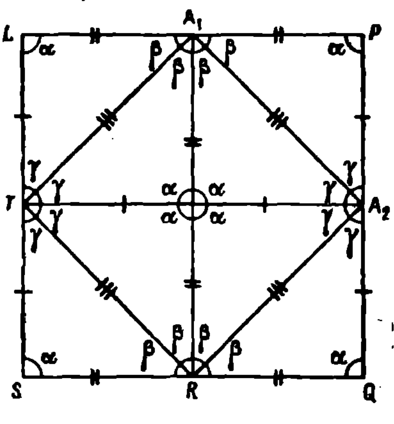


Рис. 16.13

Из этого следует, что формулу (16,149), справедливую для нижней полусферы, можно применить к гомеоморфному ей квадрату A_1A_2RT.

Ранее было показано, что через тройные особые точки линий открытого испарения проходят две особые линии, делящие окрестность особой точки на четыре сектора. В случае бинарных особых точек одной из особых линий является сторона треугольника составов, на которой расположена особая точка.

Из изложениого следует, что окрестность каждой особой точки (вершины, бинарной и тройной точек) на полученной замкнутой поверхности делится на четыре сектора, в каждом из которых поведение кривых семейства линий открытого испарения одинаково.

Применим теперь формулу (16,149) к нижнему квадрату A_1A_2RT. Для этого необходимо подсчитать число узловых и седловинных точек различных кратностей, расположенных

в рассматриваемом квадрате и на его периметре. При использовании формулы (16,149) надо иметь в виду, что $F=0$.

Обозначим через N_3 и C_3 соответственно числа тройных узлов и седел в единичном треугольнике состава (их четыре в квадрате A_1A_2RT); через $N_2^i(N_2^1, N_2^2, N_2^3)$ и $C_2^i(C_2^1, C_2^2, C_2^3)$ — числа бинарных узловых и седловинных точек на стороне, противолежащей вершине A_i.

Если N_2 и C_2 — общие числа бинарных узловых и седловинных точек, то справедливо

$$\left.\begin{aligned} N_2 &= N_2^1 + N_2^2 + N_2^3, \\ C_2 &= C_2^1 + C_2^2 + C_2^3. \end{aligned}\right\} \qquad (16,150)$$

Введем величины K_α и L_α.

$K_\alpha=0$, если вершина, к которой примыкают углы α, является седлом;

$K_\alpha=1$, если вершина, к которой примыкают углы α, является узлом;

$L_\alpha=0$, если вершина, к которой примыкают углы α, является узлом;

$L_\alpha=1$, если вершина, к которой примыкают углы α, является седлом.

Аналогично определяются величины K_β и L_β, K_γ и L_γ.

Если N_1 — число вершин единичного треугольника составов, являющихся узлами, и C_1 — число седловинных вершин, то, согласно данным определениям, справедливо

$$\left.\begin{aligned} N_1 &= K_\alpha + K_\beta + K_\gamma, \\ C_1 &= L_\alpha + L_\beta + L_\gamma. \end{aligned}\right\} \qquad (16,151)$$

Теперь подсчитаем общее число узловых и седловинных точек различных кратностей в квадрате A_1A_2RT, гомеоморфном нижней полусфере. Находим

$$\left.\begin{aligned} N &= 4N_3 + 2N_2^1 + 2N_2^2 + K_\alpha, \\ C &= 4C_3 + 2C_2^1 + 2C_2^2 + L_\alpha. \end{aligned}\right\} \qquad (16,152)$$

Общее число узловых и седловинных точек на экваторе равно

$$\left.\begin{aligned} 2N' &= 4N_2^3 + 2K_\beta + 2K_\gamma, \\ 2C' &= 4C_2^3 + 2L_\beta + 2L_\gamma. \end{aligned}\right\} \qquad (16,153)$$

Если учесть, что $N_1 + C_1 = 3$ (число вершин треугольника составов равно трем), то подстановка равенств (16,152) и (16,153) в формулу Пуанкаре приводит к результату

$$2N_3 + N_2 + N_1 = 2C_3 + C_2 + 2. \qquad (16,154)$$

Формула (16,154) устанавливает связь между числами узловых и седловинных точек различных кратностей для семейства линий открытого

испарения. Выражаемая этой формулой связь между указанными величинами в дальнейшем будет называться *правилом азеотропии.*

Так как вид дифференциального уравнения семейства линий открытого испарения для изотермических и изобарических условий один и тот же, то правило азеотропии справедливо как для изотермического, так и для изобарического процессов открытого испарения.

Следует отметить, что правило азеотропии (16,154) было выведено на основе совершенно общих термодинамических и математических положений. Поэтому оно имеет общий и строгий характер. В силу того что при выводе формулы (16,154) были использованы важнейшие положения термодинамической теории гетерогенных систем (условия равновесия и критерии устойчивости), она в отличие от абстрактной математической формулы (16,149) выражает одну из физических закономерностей, которым подчиняются тройные системы раствор — пар.

Ниже будет рассмотрено приложение правила азеотропии, а также следствия, вытекающие из него.

Примеры приложения правила азеотропии к некоторым тройным системам

Рассмотрим приложение правила азеотропии к некоторым экспериментальным диаграммам, где представлены линии открытого испарения и изотермо-изобарические кривые составов.

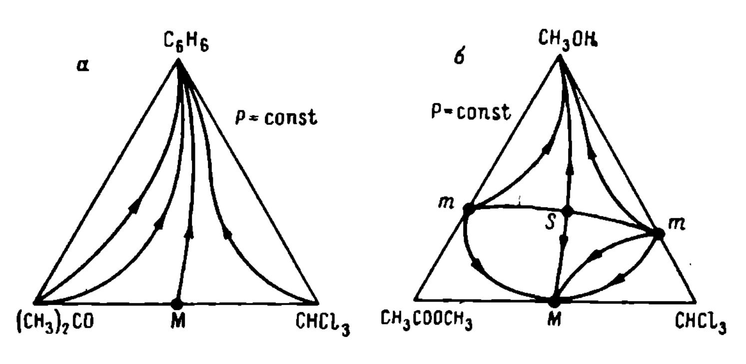


Рис. 16.14

На рис. 16.14, *а* изображен ход кривых открытого испарения для системы ацетон — бензол — хлороформ, установленный экспериментально [99]. На рис. 16.14, *б* представлена аналогичная диаграмма для системы метанол — метилацетат — хлороформ [97]. На диаграммах использованы следующие обозначения: *M* — точка состава азеотропа с максимумом, *m* — с мини-

мумом температуры кипения; S — точка состава азеотропа типа седла; стрелки показывают направление смещения состава раствора при открытом испарении.

Для системы ацетон — бензол — хлороформ имеем $N_2 = N_3 = C_3 = 0$, $C_2 = 1$ и $N_1 = 3$. Отсюда $2N_3 + N_2 + N_1 = 3$ и $2C_3 + C_2 + 2 = 3$, и, следовательно, диаграмма удовлетворяет правилу азеотропии.

Для системы метанол — метилацетат — хлороформ числа особых точек равны: $N_3 = 0$, $C_3 = 1$, $N_2 = 3$, $C_2 = 0$ и $N_1 = 1$. Легко убедиться, что и в этом случае диаграмма находится в согласии с правилом азеотропии.

Так как правило азеотропии является совершенно общим, то несогласие экспериментальной диаграммы открытого испарения с правилом азеотропии должно указывать на ошибочность экспериментальных данных.

Обычно получают экспериментальные данные, которые позволяют непосредственно изобразить семейство изотермо-изобарических кривых составов. Поэтому в большинстве случаев результаты экспериментальных исследований представлены в литературе в виде семейства изотерм-изобар. В связи с этим большую ценность представляла бы возможность применения правила азеотропия к семействам изотермо-изобарических кривых составов.

Эта возможность существует, поскольку между расположениями семейств линий открытого испарения и изотермо-изобарических кривых составов имеется однозначная связь.

Действительно, дифференциальное уравнение изотермо-изобарических кривых составов имеет следующий вид:

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T} = -\frac{\zeta_{11}^{(1)}\left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right) + \zeta_{12}^{(1)}\left(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}\right)}{\zeta_{12}^{(1)}\left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right) + \zeta_{22}\left(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}\right)}. \quad (16{,}155)$$

Если поделить числитель и знаменатель на $(x_1^{(2)} - x_1^{(1)})$ и учесть уравнение (16,2), то после простых преобразований получим

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P(T)} = \frac{x_2^{(2)} - x_2^{(1)}}{x_1^{(2)} - x_1^{(1)}} = -\frac{\zeta_{11}^{(1)} + \zeta_{12}^{(1)}\left(\dfrac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T}}{\zeta_{12}^{(1)} + \zeta_{22}^{(1)}\left(\dfrac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T}}. \quad (16{,}156)$$

Выражение (16,156) устанавливает связь между ходом линии открытого испарения и ходом изотермы-изобары в данной точке состава (за исключением особых точек). Ранее было также показано, что указанные кривые должны пересекаться и что, следовательно, производные $\left(\dfrac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P(T)}$ и $\left(\dfrac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T}$ имеют разные значения.

Таким образом, условия однозначности взаимного расположения и невозможность совпадения или касания позволяют сделать качественное суждение о расположении семейств линий открытого испарения по виду изотерм-изобар.

При этом, как следует из вышеизложенного, необходимо руководствоваться следующими правилами:

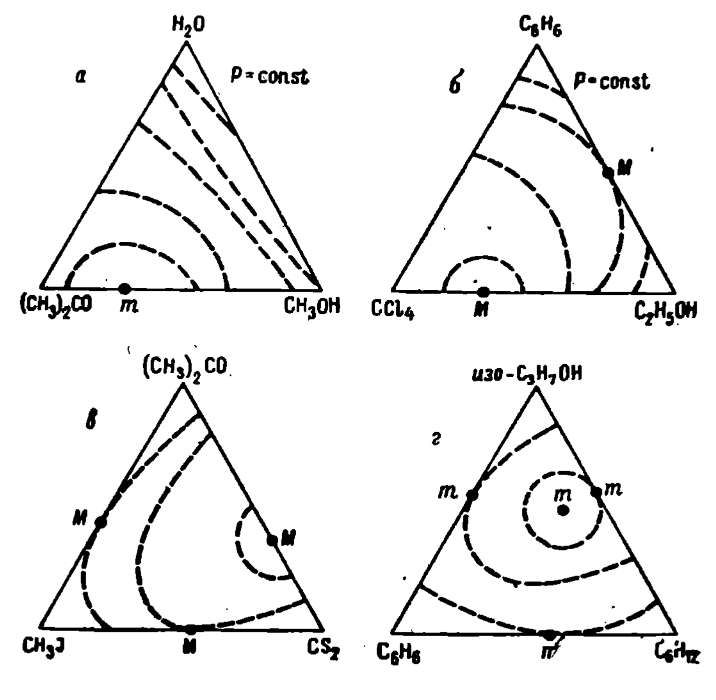


Рис. 16.15

1) если внутри треугольника составов имеются замкнутые изотермы-изобары, то семейство линий открытого испареиия имеет тройной узел;

2) если внутри треугольника изотермы-изобары имеют гиперболический ход (седловинный азеотроп), то семейство лиий открытого испарения имеет тройную седловинную точку;

3) если вершина или точка состава бинарного азеотропа является вырожденной (точечной) изотермой-изобарой, то вершина или точка бинарного азеотропа является узлом линий открытого испарения;

4) если вершина или точка состава бинарного азеотропа принадлежит конечной изотерме-изобаре, то она является седловинной точкой.

Таким образом, по внешнему виду изотерм-изобар в окрестности вершин и точек составов бинарных и тройных азео-

тропов можно судить о типе особых точек линий открытого испарения. Это делает возможным применять правило азеотропии к диаграммам, на которых изображены семейства изотерм-изобар.

Для примера на рис. 16.15, *а*, *б*, *в*, *г* изображены семейства изотерм-изобар для следующих четырех систем: а) ацетон — метанол — вода [106]; б) бензол — четыреххлористый углерод — этанол [107]; в) иодистый метил — сероуглерод — ацетон [108]; г) бензол — циклогексан — изопропиловый спирт [61,109].

Ниже в табл. 1 приведены числа особых точек различных типов и кратностей, а также результаты применения формулы (16,154).

Таблица 1

Система	N_3	N_2	N_1	C_3	C_2	$2N_3+N_2+N_1$	$2C_3+C_2+2$
$(CH_3)_2CO—CH_3OH—H_2O$	0	1	1	0	0	2	2
$C_6H_6—CCl_4—C_2H_5OH$.	0	1	2	0	1	3	3
$CH_3J—(CH_3)_2CO—CS_2$.	0	1	3	0	2	4	4
$C_6H_6—C_6H_{12}—$*изо*-C_3H_7OH	1	0	3	0	3	5	5

Как видно из табл. 1, все четыре диаграммы находятся в согласии с требованием правила азеотропии.

Классификация процессов открытого испарения в тройных гомогенных системах

Правило азеотропии (16,154) в сочетании с другими закономерностями может служить строгой основой для классификации процессов открытого испарения и, следовательно, диаграмм открытого испарения.

В настоящее время неизвестны такие бинарные и тройные системы, которые имели бы более одного азеотропа (хотя, по-видимому, критерии устойчивости не запрещают такие случаи). Поэтому для тройных систем можно ввести следующие ограничения:

$$\left.\begin{array}{l} 0 \leqslant N_3 + C_3 \leqslant 1, \\ 0 \leqslant N_2 + C_2 \leqslant 3, \end{array}\right\} \qquad (16,157)$$

которые можно сформулировать следующим образом: число тройных азеотропов не бывает больше одного; общее число бинарных азеотропов не превышает трех.

Пусть $M = N_2 + C_2$ — общее число бинарных азеотропов. Тогда правило азеотропии можно записать следующим образом:

$$2C_3 + M + 2 = 2N_3 + 2N_2 + N_1. \qquad (16,158)$$

Отсюда вытекает важное следствие: *общее число бинарных азеотропов M и число узловых вершин N_1 должны иметь одинаковую четность (либо оба числа четные, либо оба нечетные).*

Правило одинаковой четности чисел M и N_1 вместе с условием (16,157) позволяют установить существование 16 типов процессов открытого испарения. Согласно ограничениям (16,157), число M может принимать четыре значения (0, 1, 2 и 3), а число N_2 не может превышать 3. Отсюда следует, что всего возможно $2+4+6+8=20$ различных вариантов. Однако для четырех вариантов правило азеотропии требует, чтобы тройная система имела два тройных азеотропа. Поэтому эти варианты, согласно вышеизложенному, могут быть исключены из рассмотрения.

Ниже на схеме приведены все варианты, включая и те четыре, которые не удовлетворяют условию (16,157) (они подчеркнуты):

$$M=0$$

$$\begin{bmatrix} N_2=0 \\ C_2=0 \end{bmatrix} \begin{matrix} \nearrow \underline{N_1=0 \to N_3=2,\ C_3=0 \quad (2N_3+0+0=2C_3+0+2)} \\ \searrow N_1=2 \to N_3=C_3=0 \quad (2N_3+0+2=2C_3+0+2) \end{matrix}$$

$$M=1$$

$$\begin{bmatrix} N_2=0 \\ C_2=1 \end{bmatrix} \begin{matrix} \nearrow N_1=1 \to N_3=1,\ C_3=0 \quad (2N_3+0+1=2C_3+1+2) \\ \searrow N_1=3 \to N_3=C_3=0 \quad (2N_3+0+3=2C_3+1+2) \end{matrix}$$

$$\begin{bmatrix} N_2=1 \\ C_2=0 \end{bmatrix} \begin{matrix} \nearrow N_1=1 \to N_3=C_3=0 \quad (2N_3+2+1=2C_3+1+2) \\ \searrow N_1=3 \to N_3=0,\ C_3=1\ (2N_3+2+3=2C_3+1+2) \end{matrix}$$

$$M=2$$

$$\begin{bmatrix} N_2=0 \\ C_2=2 \end{bmatrix} \begin{matrix} \nearrow \underline{N_1=0 \to N_3=2,\ C_3=0 \quad (2N_3+0+0=2C_3+2+2)} \\ \searrow N_1=2 \to N_3=1,\ C_3=0 \quad (2N_3+0+2=2C_3+2+2) \end{matrix}$$

$$\begin{bmatrix} N_2=1 \\ C_2=1 \end{bmatrix} \begin{matrix} \nearrow N_1=0 \to N_3=1,\ C_3=0 \quad (2N_3+2+0=2C_3+2+2) \\ \searrow N_1=2 \to N_3=C_3=0 \quad (2N_3+2+2=2C_3+2+2) \end{matrix}$$

$$\begin{bmatrix} N_2=2 \\ C_2=0 \end{bmatrix} \begin{matrix} \nearrow N_1=0 \to N_3=C_3=0 \quad (2N_3+4+0=2C_3+2+2) \\ \searrow N_1=2 \to N_3=0,\ C_3=1 \quad (2N_3+4+2=2C_3+2+2) \end{matrix}$$

$$M=3$$

$$\begin{bmatrix} N_2=0 \\ C_2=3 \end{bmatrix} \begin{matrix} \nearrow \underline{N_1=1 \to N_3=2,\ C_3=0 \quad (2N_3+0+1=2C_3+3+2)} \\ \searrow N_1=3 \to N_3=1,\ C_3=0 \quad (2N_3+0+3=2C_3+3+2) \end{matrix}$$

$$\begin{bmatrix} N_2 = 1 \\ C_2 = 2 \end{bmatrix} \begin{matrix} \nearrow N_1 = 1 \to N_3 = 1,\ C_3 = 0 & (2N_3 + 2 + 1 = 2C_3 + 3 + 2) \\ \searrow N_1 = 3 \to N_3 = C_3 = 0 & (2N_3 + 2 + 3 = 2C_3 + 3 + 2) \end{matrix}$$

$$\begin{bmatrix} N_2 = 2 \\ C_2 = 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} \nearrow N_1 = 1 \to N_3 = C_3 = 0 & (2N_3 + 4 + 1 = 2C_3 + 3 + 2) \\ \searrow N_1 = 3 \to N_3 = 0,\ C_3 = 1 & (2N_3 + 4 + 3 = 2C_3 + 3 + 2) \end{matrix}$$

$$\begin{bmatrix} N_2 = 3 \\ C_2 = 0 \end{bmatrix} \begin{matrix} \nearrow N_1 = 1 \to N_3 = 0,\ C_3 = 1 & (2N_3 + 6 + 1 = 2C_3 + 3 + 2) \\ \searrow N_1 = 3 \to N_3 = 0,\ C_3 = 2 & (2N_3 + 6 + 3 = 2C_3 + 3 + 2) \end{matrix}$$

Результаты, представленные на схеме, сведены в табл. 2 и изображены графически на рис. 16.16—16.37.

Таблица 2

Группа	Тип	C_3	C_2	N_3	N_2	N_1	Представлено на рисунках
0	1	0	0	0	0	2	16.16
I	2	0	1	1	0	1	16.17 и 16.20
	3	0	1	0	0	3	16.19
	4	0	0	0	1	1	15.18 и 16.21
	5	1	0	0	1	3	16.22
II	6	0	2	1	0	2	16.23
	7	0	1	1	1	0	16.24
	8	0	1	0	1	2	16.25—16.27
	9	0	0	0	2	0	16.28
	10	1	0	0	2	2	16.29 и 16.30
III	11	0	3	1	0	3	16.31
	12	0	2	1	1	1	16.32
	13	0	2	0	1	3	16.33
	14	0	1	0	2	1	16.34 и 16.35
	15	1	1	0	2	3	16.36
	16	1	0	0	3	1	16.37

В соответствии с возможными значениями числа M все возможные типы процессов открытого испарения разбиты на группы: 0, I, II и III.

Тип 1, являющийся единственным представителем нулевой группы, реализуется во многих системах. Примером последних могут служить системы: толуол—четыреххлористый углерод—этиленбромид [110] и нафталин—*н*-тетрадекан—гексадекан [111].

В группе I типы 2 и 4 имеют два варианта, которые изображены на рис. 16.17 и 16.20, 16.18 и 16.21 и различаются расположением точки состава бинарного азеотропа относительно узловой вершины. Примером систем, относящихся к группе I, являются: ацетон—бензол—хлороформ [99], вода—

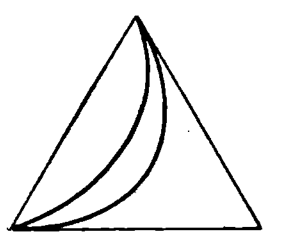


Рис. 16.16. Тип 1

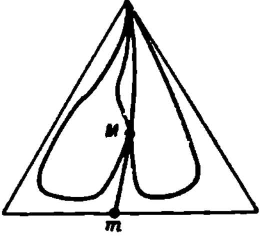


Рис. 16.17. Тип 2а

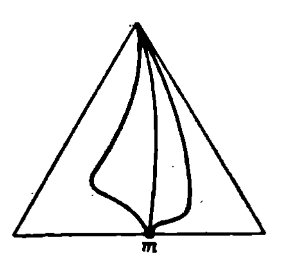


Рис. 16.18. Тип 4а

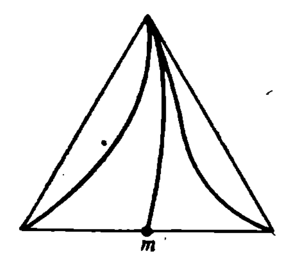


Рис. 16.19. Тип 3

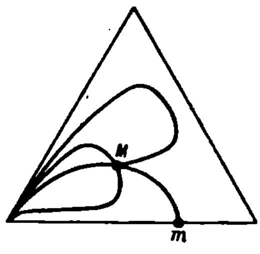


Рис. 16.20. Тип 2б

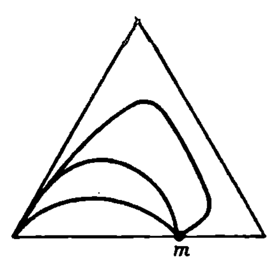


Рис. 16.21. Тип. 4б

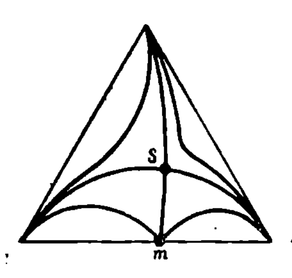


Рис. 16.22. Тип 5

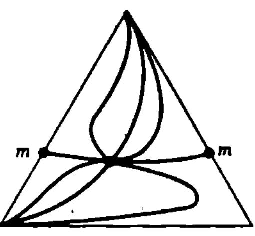


Рис. 16.23. Тип 6

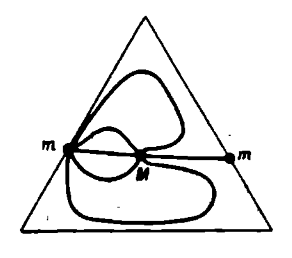


Рис. 16.24. Тип 7

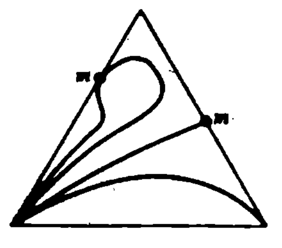


Рис. 16.25. Тип 8а

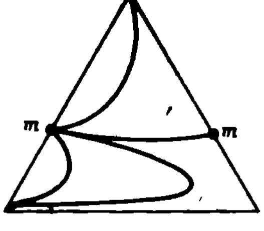


Рис. 16.26. Тип 8б

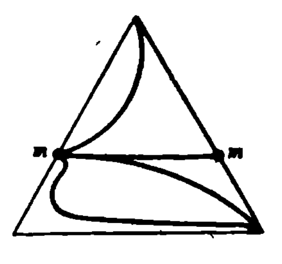


Рис. 16.27. Тип 8в

азотная кислота—серная кислота [112], вода—метанол—фурфурол [113] (все относятся к типу 3); метилэтилкетон—*н*-гептан—толуол [85], ацетон—метанол—вода (относятся к типу 4а).

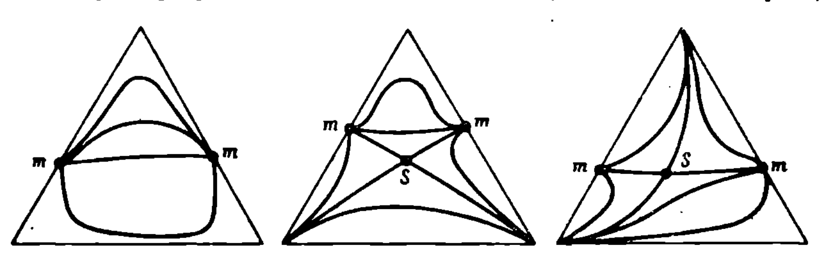


Рис. 16.28. Тип 9　　Рис. 16.29. Тип 10а　　Рис. 16.30. Тип 10б

В группе II тип 8 складывается из трех вариантов (рис. 16.25—16.27), а тип 10—из двух вариантов (рис. 16.29 и 16.30). В группе III только тип 14 имеет два варианта (рис. 16.34 и 16.35).

Рис. 16.31. Тип 11　　Рис. 16.32. Тип 12　　Рис. 16.33. Тип 13

Рис. 16.34. Тип 14а　　Рис. 16.35. Тип 14б　　Рис. 16.36. Тип 15

Таким образом, возможны 16 типов процессов открытого испарения, реализующихся в 22 вариантах.

Из правила азеотропии вытекает ряд интересных следствий [104].

1) *Если составляющие бинарные системы не образуют азеотропов, то и в тройной системе отсутствует азеотроп.*

Чтобы доказать это, предположим, что в тройной системе имеется либо тройной узел ($N_3 = 1$), либо тройная седловинная точка ($C_3 = 1$). Тогда из правила азеотропии для первого случая следует: $N_3 = 1$, $C_3 = 0$, $N_2 = 0$ и $N_1 = 0$, что невозможно, так как, согласно правилу Скрейнемакерса, линии открытого испарения не могут быть замкнутыми и, следовательно, число узлов должно быть не менее двух.

Для второго случая получаем: $N_3=0$, $C_3 = 1$, $N_2 = 0$ и $N_1 = 4$, что абсурдно, так как $N_1 \leqslant 3$.

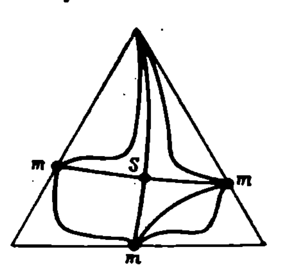


Рис. 16.37. Тип 16

2) *Если температура кипения единственного бинарного азеотропа, точка состава которого лежит на стороне, противоположной вершине, отвечающей компоненту с наименьшей температурой кипения по сравнению с двумя другими чистыми компонентами, ниже температуры кипения всех трех компонентов, то в тройной системе должен быть седловинный азеотроп.*

Для доказательства этого положения необходимо иметь в виду одно из следствий правила Скрейнемакерса: особая точка в треугольнике составов, которой отвечает наибольшая или наименьшая температура кипения, является узлом.

3) *Если температура кипения компонента, не образующего азеотропов с двумя другими, лежит между температурой кипения бинарного азеотропа, с одной стороны, и температурами кипения компонентов, образующих этот азеотроп, с другой, то тройная система имеет седловинный азеотроп.*

При доказательстве этого положения используется то же следствие, вытекающее из правила Скрейнемакерса.

4) *Если в тройной системе имеется один бинарный азеотроп с максимумом температуры кипения и другой — с минимумом при условии, что температура кипения первого является наибольшей, а второго — наименьшей в сравнении с чистыми компонентами, причем в треугольнике составов либо максимум находится на стороне, противолежащей вершине для компонента с наибольшей температурой кипения, либо минимум лежит на стороне, противолежащей вершине для компонента с наименьшей температурой кипения, то такая система имеет тройную седловинную точку.*

§ 9. Теория процессов открытого испарения n-компонентных растворов ($n \geqslant 4$)

В настоящем параграфе будет освещена общая теория процессов открытого испарения многокомпонентных гомогенных растворов, изложенная в работе Жарова [101].

Следует отметить, что рассмотренная выше теория процессов открытого испарения тройных растворов не может быть непосредственно распространена на четырехкомпонентные и более сложные растворы. При переходе к n-компонентным растворам ($n \geqslant 4$) возникает ряд новых вопросов, не имеющих смысла для трехкомпонентных систем.

Ранее была выведена система дифференциальных уравнений (8,49), описывающая процесс открытого испарения в n-компонентной системе. Отметим, что эта система уравнений является совершенно строгой и общей.

Если ввести новую переменную

$$t = \ln m, \tag{16,159}$$

то указанную систему дифференциальных уравнений можно записать следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dx_1^{(1)}}{dt} &= x_1^{(2)} - x_1^{(1)}, \\ \frac{dx_2^{(1)}}{dt} &= x_2^{(2)} - x_2^{(1)}, \\ &\cdots\cdots\cdots \\ \frac{dx_{n-1}^{(1)}}{dt} &= x_{n-1}^{(2)} - x_{n-1}^{(1)}. \end{aligned}\right\} \tag{16,160}$$

Решением системы дифференциальных уравнений (16,160) является:

$$x_1^{(1)} = x_1(t), \; x_2^{(1)} = x_2(t), \; \ldots, \; x_{n-1}^{(1)} = x_{n-1}(t). \tag{16,161}$$

Соотношения (16,161) устанавливают связь между составом испаряющегося раствора и его количеством. Их можно рассматривать как уравнение кривой, заданное в параметрической форме. По этой кривой изменяется состав испаряющегося n-компонентного раствора. Кривая, по которой изменяется состав испаряющегося раствора, ранее была названа линией открытого испарения.

Таким образом, уравнения (16,160) и (16,161) являются уравнениями линий открытого испарения.

Как уже выше отмечалось, большой интерес представляет ход линий открытого испарения в окрестностях особых точек, для которых правые части уравнений (16,160) принимают нулевые значения. Если известен ход кривых открытого испарения вблизи от особых точек, то нетрудно качественно проследить их ход во всей области составов.

Обращение правых частей уравнений (16,160) в нуль происходит в точках составов, соответствующих чистым компонентам и азеотропам различных кратностей, поскольку жидкая и парообразная фазы последних имеют одинаковые составы.

Для удобства исследования хода линий открытого испарения вблизи от особых точек введем новые переменные:

$$\left.\begin{aligned} \xi_i^{(1)} &\equiv x_i^{(1)} - x_i^0, \\ \xi_i^{(2)} &\equiv x_i^{(2)} - x_i^0, \end{aligned}\right\} \tag{16,162}$$

где $i = 1, 2, \ldots, n-1$ и $x_1^0, x_2^0, \ldots, x_{n-1}^0$ — координаты особой точки.

Согласно тождествам (16,162), справедливо

$$\left.\begin{aligned} dx_i^{(1)} &= d\xi_i^{(1)}, \\ x_i^{(2)} - x_i^{(1)} &= \xi_i^{(2)} - \xi_i^{(1)}, \end{aligned}\right\} \tag{16,163}$$

и поэтому систему дифференциальных уравнений (16,160) можно записать следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\xi_1^{(1)}}{dt} &= \xi_1^{(2)} - \xi_1^{(1)}, \\ \frac{d\xi_2^{(1}}{dt} &= \xi_2^{(2)} - \xi_2^{(1)}, \\ &\cdots\cdots\cdots \\ \frac{d\xi_{n-1}^{(1)}}{dt} &= \xi_{n-1}^{(2)} - \xi_{n-1}^{(1)}. \end{aligned}\right\} \tag{16,164}$$

Переход к новым координатам (16,162) означает перенос начала координат в особую точку.

Рассматривая разности $\xi_i^{(2)} - \xi_i^{(1)}$ как функции переменных состава раствора $\xi_1^{(1)}, \xi_2^{(1)}, \ldots, \xi_{n-1}^{(1)}$, систему дифференциальных уравнений (16,164) после разложения в ряд их правых частей можно представить следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\xi_1^{(1)}}{dt} &= B_{11}\xi_1^{(1)} + B_{12}\xi_2^{(1)} + \ldots + B_{1,\,n-1}\xi_{n-1}^{(1)}, \\ \frac{d\xi_2^{(1)}}{dt} &= B_{21}\xi_1^{(1)} + B_{22}\xi_2^{(1)} + \ldots + B_{2,\,n-1}\xi_{n-1}^{(1)}, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots, \\ \frac{d\xi_{n-1}^{(1)}}{dt} &= B_{n-1,\,1}\xi_1^{(1)} + B_{n-1,\,2}\xi_2^{(1)} + \ldots + B_{n-1,\,n-1}\xi_{n-1}^{(1)}, \end{aligned}\right\} \tag{16,165}$$

где

$$B_{ik} \equiv \frac{\partial\left(\xi_i^{(2)} - \xi_i^{(1)}\right)}{\partial\xi_k^{(1)}} = \frac{\partial\left(x_i^{(2)} - x_i^{(1)}\right)}{\partial x_k^{(1)}}. \tag{16,166}$$

В системе дифференциальных уравнений (16,165) не учтены величины выше первого порядка малости. Предполагается, что величины переменных $\xi_1^{(1)}, \xi_2^{(1)}, \ldots, \xi_{n-1}^{(1)}$ малы. Таким образом, система уравнений (16,165) имеет локальный характер и справедлива лишь для окрестности особой точки с координатами $x_1^0, x_2^0, \ldots, x_{n-1}^0$. Она является однородной линейной системой дифференциальных уравнений с постоянными коэф-

фициентами B_{ik}, значения которых берутся для особой точки $(x_1^{(1)} = x_1^0,\ x_2^{(1)} = x_2^0,\ \ldots,\ x_{n-1}^{(1)} = x_{n-1}^0)$.

Можно доказать [101], что строгая и локальная системы дифференциальных уравнений (16,164) и (16,165) эквивалентны в том смысле, что они качественно одинаково описывают ход линий открытого испарения в окрестности особой точки. Поэтому для качественного анализа расположения семейства линий открытого испарения в окрестности особой точки можно использовать локальную систему уравнений (16,165), которая легко интегрируется.

Можно также показать, что корни характеристического уравнения системы дифференциальных уравнений (16,165)

$$\begin{vmatrix} B_{11}-\lambda & B_{12} & \ldots & B_{1,\,n-1} \\ B_{21} & B_{22}-\lambda & \ldots & B_{2,\,n-1} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ B_{n-1,\,1} & B_{n-1,\,2} & \ldots & B_{n-1,\,n-1}-\lambda \end{vmatrix} = 0 \qquad (16,167)$$

вещественны и не равны нулю. Для доказательства этого положения необходимо использовать условия равновесия между раствором и паром и критерии устойчивости n-компонентного раствора относительно непрерывных изменений.

Как известно [103], если корни уравнения (16,167) вещественны и не равны нулю, то особые точки линейной системы (16,165) являются или обобщенным узлом, или обобщенной седловинной точкой первого рода.

Таким образом, *особые точки для линий открытого испарения могут быть только двух типов: или обобщенная узловая точка, или обобщенная седловинная точка.*

Прежде чем обратиться к общему анализу системы (16,165), рассмотрим ее приложение к четырехкомпонентным растворам, которые представляют существенный интерес с практической точки зрения. Кроме того, результаты, полученные для четырехкомпонентных растворов, полезны для интерпретации выводов, сформулированных в общем виде для любого числа компонентов.

Процессы открытого испарения четырехкомпонентных растворов

В случае четырехкомпонентных растворов будем иметь строгую систему дифференциальных уравнений

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\xi_1^{(1)}}{dt} &= \xi_1^{(2)} - \xi_1^{(1)}, \\ \frac{d\xi_2^{(1)}}{dt} &= \xi_2^{(2)} - \xi_2^{(1)}, \\ \frac{d\xi_3^{(1)}}{dt} &= \xi_3^{(2)} - \xi_3^{(1)} \end{aligned}\right\} \qquad (16,168)$$

и локальную систему уравнений

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\xi_1^{(1)}}{dt} &= B_{11}\xi_1^{(1)} + B_{12}\xi_2^{(1)} + B_{13}\xi_3^{(1)}, \\ \frac{d\xi_2^{(1)}}{dt} &= B_{21}\xi_1^{(1)} + B_{22}\xi_2^{(1)} + B_{23}\xi_3^{(1)}, \\ \frac{d\xi_3^{(1)}}{dt} &= B_{31}\xi_1^{(1)} + B_{32}\xi_2^{(1)} + B_{33}\xi_3^{(1)}. \end{aligned}\right\} \quad (16{,}169)$$

Корни характеристического уравнения

$$\begin{vmatrix} B_{11}-\lambda & B_{12} & B_{13} \\ B_{21} & B_{22}-\lambda & B_{23} \\ B_{31} & B_{32} & B_{33}-\lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (16{,}170)$$

вещественны и не равны нулю.

Проанализируем ход линий открытого испарения четверного раствора в окрестности вершин тетраэдра составов и точек бинарного, тройного и четверного азеотропов.

Вершина тетраэдра составов

Рассмотрим ход линий открытого испарения вблизи от вершины тетраэдра составов, отвечающей четвертому компоненту ($x_1^0 = x_2^0 = x_3^0 = 0$ и $x_4^0 = 1$).

Так как нумерация компонентов произвольная, то результаты, которые будут получены для указанной вершины, будут справедливы для любой вершины тетраэдра составов.

Согласно выражениям (16,162) и (16,166), для окрестности рассматриваемой вершины тетраэдра справедливо

$$\xi_1^{(1)} = x_1^{(1)},\ \xi_2^{(1)} = x_2^{(1)},\ \xi_3^{(1)} = x_3^{(1)} \quad (16{,}171)$$

и

$$B_{12} = B_{13} = B_{21} = B_{23} = B_{31} = B_{32} = 0. \quad (16{,}172)$$

Последние равенства являются следствием общего условия:

$$B_{ik} = 0, \text{ если } x_i^{(1)} = x_i^{(2)} = 0 \text{ и } k \neq i. \quad (16{,}173)$$

Согласно равенствам (16,171) и (16,172), система дифференциальных уравнений (16,165) принимает вид

$$\frac{dx_1^{(1)}}{dt} = B_{11}x_1^{(1)},\ \frac{dx_2^{(1)}}{dt} = B_{22}x_2^{(1)},\ \frac{dx_3^{(1)}}{dt} = B_{33}x_3^{(1)}. \quad (16{,}174)$$

В результате интегрирования получаем

$$x_1^{(1)} = C_1 e^{B_{11}t},\ x_2^{(1)} = C_2 e^{B_{22}t},\ x_3^{(1)} = C_3 e^{B_{33}t}, \quad (16{,}175)$$

где C_1, C_2, C_3 — константы интегрирования.

Система уравнений (16,175) параметрически описывает семейство кривых открытого испарения в окрестности вершины тетраэдра составов A_4, отвечающей чистому четвертому компоненту. Как видно из этих уравнений, ход кривых открытого испарения в окрестности вершины существенно зависит от соотношения знаков коэффициентов B_{11}, B_{22}, B_{33}.

Легко заметить, что возможны три случая:

$$\text{I. } B_{11} > 0,\ B_{22} > 0;\ B_{33} > 0; \tag{16,176}$$

$$\text{II. } B_{11} < 0,\ B_{22} < 0,\ B_{33} < 0; \tag{16,177}$$

$$\text{III. } B_{11} > 0,\ B_{22} < 0,\ B_{33} > 0. \tag{16,178}$$

Первые два случая характеризуются тем, что все три коэффициента имеют одинаковые знаки. В III случае коэффициенты имеют различные знаки. Поскольку нумерация компонентов произвольная, то форма записей неравенств (16,178) не сказывается на общности обсуждения рассматриваемого вопроса.

В I случае, согласно выражениям (16,175) и (16,176), для окрестности вершины тетраэдра A_4 должны выполняться условия

$$\lim_{t \to -\infty} x_1^{(1)} = 0;\ \lim_{t \to -\infty} x_2^{(1)} = 0,\ \lim_{t \to -\infty} x_3^{(1)} = 0. \tag{16,179}$$

Это указывает на то, что вершина A_4 является общей точкой для семейства линий дистилляции.

Согласно определению переменной t, условие $t = \ln m \to -\infty$ эквивалентно стремлению массы испаряющегося раствора к нулю. Поэтому из (16,179) следует, что при испарении фигуративная точка раствора, двигаясь по любой кривой открытого испарения, приближается к вершине тетраэдра A_4 и, в конце концов, должна прийти в нее. Как было показано ранее, при этом давление пара должно уменьшаться, а температура кипения — возрастать.

Таким образом, если вершина тетраэдра удовлетворяет условию (16,176), то она является **концом** линий открытого испарения. Иначе говоря, кривые открытого испарения **входят** в вершину тетраэдра, если она удовлетворяет условию (16,176).

Легко установить физический смысл условий (16,176) для вершины тетраэдра составов, в которую входят кривые открытого испарения. Согласно тождеству (16,166), эти условия можно записать в общем виде следующим образом:

$$\left[\frac{\partial\left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right)}{\partial x_1^{(1)}}\right]_{x_2^{(1)},\ x_3^{(1)}} > 0,\quad \left[\frac{\partial\left(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}\right)}{\partial x_2^{(1)}}\right]_{x_1^{(1)},\ x_3^{(1)}} > 0,$$

$$\left[\frac{\partial\left(x_3^{(2)} - x_3^{(1)}\right)}{\partial x_3^{(1)}}\right]_{x_1^{(1)},\ x_2^{(1)}} > 0. \tag{16,180}$$

Для вершины $A_4 (x_4^{(1)} = x_4^{(2)} = 1)$ они принимают следующий вид:

$$\frac{\partial x_1^{(2)}}{\partial x_1^{(1)}} = K_1^{(4)} > 1, \ \frac{\partial x_2^{(2)}}{\partial x_2^{(1)}} = K_2^{(4)} > 1, \ \frac{\partial x_3^{(2)}}{\partial x_3^{(1)}} = K_3^{(4)} > 1, \quad (16,181)$$

где $K_1^{(4)}$, $K_2^{(4)}$, $K_3^{(4)}$ — предельные значения коэффициентов распределения соответственно 1-го, 2-го и 3-го компонентов между паром и жидкой фазой чистого 4-го компонента. В общем виде эти коэффициенты распределения определяются по формуле (14,17).

Как было показано ранее, при выполнении условия (16,181) изотермо-изобарические поверхности составов замыкают вершину тетраэдра составов A_4. Согласно выражениям (9,11) и (9,12), условия (16,181) требуют того, чтобы при растворении 1-го, 2-го или 3-го компонентов в 4-м компоненте давление пара возрастало, а температура кипения уменьшалась.

Обратимся теперь ко II случаю. Как видно из уравнений (16,175), при выполнении неравенств (16,177) должны выполняться условия

$$\lim_{t \to +\infty} x_1^{(1)} = 0, \ \lim_{t \to +\infty} x_2^{(1)} = 0, \ \lim_{t \to +\infty} x_3^{(1)} = 0, \quad (16,182)$$

которые указывают на то, что при испарении фигуративные точки состава раствора движутся по любой линии открытого испарения от вершины тетраэдра A_4, а не к вершине, как это было в I случае. Таким образом, в этом случае кривые открытого испарения в ы х о д я т из вершины A_4. Последняя является н а ч а л о м семейства кривых открытого испарения, расположенных в окрестности вершины тетраэдра составов. При растворении 1-го, 2-го и 3-го компонентов в 4-м компоненте давление пара должно уменьшаться, а температура кипения — возрастать.

Как следует из изложенного, в обоих рассмотренных случаях вершина тетраэдра составов является у з л о м для линий открытого испарения. При выполнении условия (16,176) линии дистилляции входят в вершину, а при выполнении условия (16,177) — выходят. Поэтому узловые вершины, удовлетворяющие условиям (16,176) и (16,177), являются различными в физико-химическом отношении. Если вершина является узлом, в котором заканчиваются линии открытого испарения, то с помощью однократной дистилляции возможно выделить чистый компонент, которому отвечает рассматриваемая вершина тетраэдра составов. Если же вершина является началом линий дистилляции, то это сделать невозможно.

III случай существенно отличается от рассматриваемых первых двух.

Выясним тип особой точки при выполнении условия (16,178). Множители C_1, C_2, C_3 в решении (16,175) могут принимать

произвольные значения. Если положить $C_2=0$, то решение примет внд

$$x_1^{(1)} = C_1 e^{B_{11} t}, \; x_2^{(1)} = 0, \; x_3^{(1)} = C_3 e^{B_{33} t}. \qquad (16,183)$$

Легко заметить, что система уравнений (16,183) описывает ход линий открытого испарения, расположенных на грани тетраэдра $A_1A_3A_4$ и изображающих процессы однократной дистилляции в трехкомпонентной системе, в состав которой входят 1-й, 3-й и 4-й компоненты.

Так как, согласно системе уравнений (16,183), справедливо

$$\lim_{t \to -\infty} x_1^{(1)} = 0, \; x_2^{(1)} = 0, \; \lim_{t \to -\infty} x_3^{(1)} = 0, \qquad (16,184)$$

то вершина A_4 является узлом для всех линий открытого испарения, расположенных на грани $A_1A_3A_4$.

Если положить $C_1 = C_3 = 0$, то из общего решения (16,175) следует

$$x_1^{(1)} = 0, \; x_2^{(1)} = C_2 e^{B_{22} t}, \; x_3^{(1)} = 0. \qquad (16,185)$$

Согласно выражениям (16,185), $\lim x_2 = 0$ прн $t \to +\infty$. Следовательно, линия открытого испарения, проходящая по ребру тетраэдра составов A_2A_4, выходит из вершины A_4.

Из общего решения (16,175) видно, что во всех остальных случаях, т. е. когда не выполнены условия $C_2=0$ или $C_1=C_3=0$, линии открытого испарения, проходя вблизи от вершины тетраэдра A_4, минуют последнюю. Согласно равенствам (16,175), при $t \to +\infty$ и прн $t \to -\infty$ одни из координат будут стремиться к нулю, а другие к бесконечности.

Таким образом, в III случае, когда выполняется условие (16,178), вершнна тетраэдра составов является седловинной точкой.

Как следует из изложенного, семейство линий открытого испарения, расположенных вблизи от седловинной вершины тетраэдра составов, состоит из двух подсемейств: а) подсемейство линий ($C_2 = 0$ и $C_1 = C_3 = 0$), для которых вершина является узлом, и б) подсемейство линий, для которых вершина является седловинной точкой. Узловые лннии дистилляции расположены на грани $A_1A_3A_4$ и ребре A_2A_4, а седловинные линии — на гранях $A_1A_2A_4$ и $A_2A_3A_4$ н внутри тетраэдра.

В дальнейшем поверхность, на которой в случае седла дистилляционные линии являются узловыми, будет называться узловой поверхностью, а сингулярная линия дистилляции, выходящая или входящая в вершину симплекса составов, — узловой линией.

В рассмотренном случае узловой поверхностью является грань $A_1A_3A_4$, а узловой линией — ребро A_2A_4.

На рис. 16.38 изображено расположение линий открытого испарення для рассматриваемого случая.

На этом рисунке, а также на рисунках 16.39—16.43 сплошными линиями изображены кривые открытого испарения, расположенные на гранях тетраэдра $A_1A_2A_4$ и $A_2A_3A_4$; пунктиром — кривые открытого испарения, расположенные на противоположных гранях; штрих-пунктиром — линии открытого испарения, расположенные внутри тетраэдра.

Если в условии (16,178) знаки неравенств изменить на обратные, то характер расположения линий открытого испарения при этом не изменится. Изменится только направление движения фигуративных точек испаряющегося раствора по линиям открытого испарения.

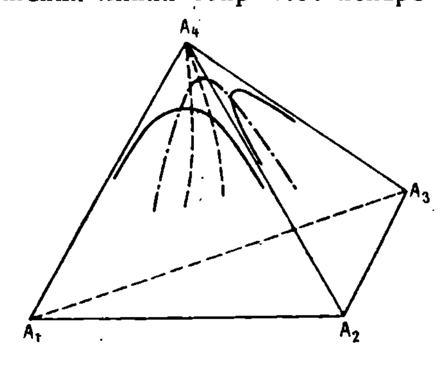


Рис. 16.38

Согласно тождеству (16,166), условия (16,178) можно записать следующим образом:

$$K_1^{(4)} > 1,\ K_2^{(4)} < 1,\ K_3^{(4)} > 1. \tag{16,186}$$

При обсуждении предельных закономерностей для многокомпонентных двухфазных систем было показано, что в этом случае изотермо-изобарические поверхности составов не замыкают вершину тетраэдра, и, следовательно, вершина принадлежит одной из изотермо-изобарических поверхностей составов.

Таким образом, *особая точка, расположенная в вершине тетраэдра составов, может принадлежать к одному из двух типов: а) узловая точка для линий открытого испарения четверной и составляющих тройных систем, которая является началом или концом линий; б) седловинная точка для линий открытого испарения четверной и двух тройных систем, являющаяся в то же время и узловой точкой для линий открытого испарения третьей тройной системы.*

Точка состава бинарного азеотропа

Предположим, что бинарный азеотроп имеет следующий состав:

$$x_1^{(1)} = 0,\ x_2^{(1)} = 0,\ x_3^{(1)} = x_3^0. \tag{16,187}$$

Следовательно, предполагается, что точка состава бинарного азеотропа расположена на ребре тетраэдра A_3A_4.

Согласно тождествам (16,162), справедливо

$$\xi_1^{(1)} = x_1^{(1)},\ \xi_2^{(1)} = x_2^{(1)},\ \xi_3^{(1)} = x_3^{(1)} - x_3^0. \tag{16,188}$$

Так как молярные доли 1-го и 2-го компонентов в особой точке равны нулю, то, согласно выражению (16,166),

$$B_{12} = B_{13} = B_{21} = B_{23} = 0. \tag{16,189}$$

Поэтому система дифференциальных уравнений (16,165) принимает вид

$$\left.\begin{aligned}\frac{dx_1^{(1)}}{dt} &= B_{11}\,x_1^{(1)},\\ \frac{dx_2^{(1)}}{dt} &= B_{22}\,x_2^{(1)},\\ \frac{d\xi_3^{(1)}}{dt} &= B_{31}\,x_1^{(1)} + B_{32}\,x_2^{(1)} + B_{33}\,\xi_3^{(1)}.\end{aligned}\right\} \qquad (16,190)$$

Интегрирование первых двух уравнений дает

$$x_1^{(1)} = C_1 e^{B_{11}t}, \quad x_2^{(1)} = C_2 e^{B_{22}t}. \qquad (16,191)$$

Подстановка решений (16,191) в третье уравнение системы (16,190) приводит к линейному дифференциальному уравнению

$$\frac{d\xi_3^{(1)}}{dt} - B_{33}\xi_3^{(1)} = C_1 B_{31} e^{B_{11}t} + C_2 B_{32} e^{B_{22}t}, \qquad (16,192)$$

интегрируя которое, получим общее решение локальной системы уравнений (16,190):

$$\left.\begin{aligned}x_1^{(1)} &= C_1 e^{B_{11}t},\\ x_2^{(1)} &= C_2 e^{B_{22}t},\\ \xi_3^{(1)} &= C_1\cdot\frac{B_{31}}{B_{11}-B_{33}}e^{B_{11}t} + C_2\cdot\frac{B_{32}}{B_{22}-B_{33}}e^{B_{22}t} + C_3 e^{B_{33}t}.\end{aligned}\right\} \qquad (16,193)$$

Полученное решение описывает ход линий открытого испарения в окрестности точки бинарного азеотропа, содержащего 3-й и 4-й компоненты.

Поскольку нумерация компонентов произвольная, то уравнения (16,193) позволяют обсудить в общем виде вопрос о расположении линий открытого испарения вблизи от точек составов бинарных азеотропов в тетраэдре составов четверной системы.

Рассмотрим ход линий открытого испарения вблизи от точки состава бинарного азеотропа. Согласно общему решению (16,193), возможны следующие четыре случая:

$$\text{I.}\quad B_{11} > 0,\ B_{22} > 0,\ B_{33} > 0; \qquad (16,194)$$

$$\text{II.}\quad B_{11} < 0,\ B_{22} < 0,\ B_{33} < 0; \qquad (16,195)$$

$$\text{III.}\quad B_{11} > 0,\ B_{22} > 0,\ B_{33} < 0; \qquad (16,196)$$

$$\text{IV.}\quad B_{11} > 0,\ B_{22} < 0,\ B_{33} > 0. \qquad (16,197)$$

Для I случая, согласно общему решению (16,193) и условию (16,194), справедливо

$$\lim_{t\to-\infty} x_1^{(1)} = 0, \quad \lim_{t\to-\infty} x_2^{(1)} = 0, \quad \lim_{t\to-\infty} \xi_3^{(1)} = 0. \qquad (16,198)$$

Отсюда видно, что в этом случае точка бинарного азеотропа является узловой точкой, в которую входят линии открытого испарения.

Для II случая общее решение (16,193) совместно с условием (16,195) дает

$$\lim_{t\to+\infty} x_1^{(1)}=0,\ \lim_{t\to+\infty} x_2^{(1)}=0,\ \lim_{t\to+\infty} \xi_3^{(1)}=0, \qquad (16,199)$$

и, следовательно, точка бинарного азеотропа также является узловой точкой для семейства линий открытого испарения. Различие же заключается в том, что в данном случае, согласно формулам (16,199), точка бинарного азеотропа является началом кривых открытого испарения. Последние выходят из точки бинарного азеотропа.

Рассмотрим теперь ход линий открытого испарения в III случае, когда выполняется условие (16,196). Первоначально найдем линии дистилляции, для которых точка состава бинарного азеотропа является узлом.

Положим в общем решении (16,193) $C_3=0$. Тогда получим

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(1)}&=C_1e^{B_{11}t},\\ x_2^{(1)}&=C_2e^{B_{22}t},\\ \xi_3^{(1)}&=C_1\cdot\frac{B_{31}}{B_{11}-B_{33}}e^{B_{11}t}+C_2\cdot\frac{B_{32}}{B_{22}-B_{33}}e^{B_{22}t}.\end{aligned}\right\} \qquad (16,200)$$

Легко заметить, что между координатами точек каждой из линий подсемейства, описываемого уравнениями (16,200), существует следующая зависимость:

$$\xi_3^{(1)}=\frac{B_{31}}{B_{11}-B_{33}}x_1^{(1)}+\frac{B_{32}}{B_{22}-B_{33}}x_2^{(1)}. \qquad (16,201)$$

Соотношение (16,201) показывает, что рассматриваемое подсемейство линий открытого испарения ($C_2=0$) расположено в плоскости, проходящей внутри тетраэдра составов.

Как видно из выражений (16,200), линии дистилляции, расположенные в этой плоскости, удовлетворяют условию

$$\lim_{t\to-\infty} x_1^{(1)}=0,\ \lim_{t\to-\infty} x_2^{(1)}=0,\ \lim_{t\to-\infty} \xi_3^{(1)}=0, \qquad (16,202)$$

и, следовательно, точка состава бинарного азеотропа является узловой точкой для этих линий дистилляции.

Если же $C_1=C_2=0$, то из общего решения получим

$$x_1^{(1)}=0,\quad x_2^{(1)}=0,\quad \xi_3^{(1)}=C_3e^{B_{33}t}; \qquad (16,203)$$

$$x_1^{(1)}=0,\quad x_2^{(1)}=0,\quad \xi_3^{(1)}=-C_3e^{B_{33}t}. \qquad (16,204)$$

Полученные уравнения описывают две линии открытого испарения, расположенные на ребре тетраэдра A_3A_4. Так как, согласно уравнениям (16,203) и (16,204),

$$\lim_{t\to+\infty} \xi_3^{(1)}=0 \quad \left(\text{т. е. } \lim_{t\to+\infty} x_3^{(1)}=x_3^0\right), \qquad (16,205)$$

то точка состава бинарного азеотропа является узловой точкой для этих двух линий.

Все остальные линии открытого испарения, для которых не выполняются условия $C_3=0$ и $C_1=C_2=0$, являются седловинными лнниями. Проходя вблизи от точки бинарного азеотропа, они минуют последнюю.

Из изложенного следует, что при выполненин условия (16,196) точка состава бннарного азеотропа является седловинной точкой.

Установим, каково расположение линий открытого испарения на гранях $A_1A_3A_4$ $(x_2^{(1)}=0)$ и $A_2A_3A_4$ $(x_1^{(1)}=0)$ в окрестности точки бинарного азоотропа.

Если в решенин (16,193) положить $C_1=0$, то получим уравнение в параметрнческой форме для семейства линий на грани $A_2A_3A_4$:

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(1)} &= 0, \\ x_2^{(1)} &= C_2 e^{B_{22}t}, \\ \xi_3^{(1)} &= C_2 \cdot \frac{B_{32}}{B_{22}-B_{33}} e^{B_{22}t} + C_3 e^{B_{33}t}. \end{aligned}\right\} \qquad (16,206)$$

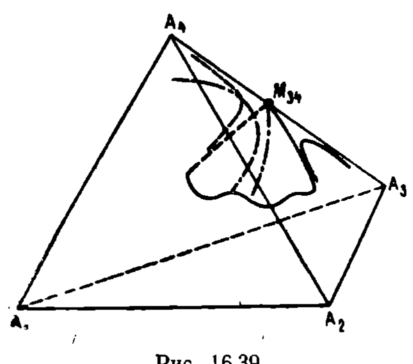


Рис. 16.39.

Отсюда видно, что в тройной системе A_2—A_3—A_4 точка бинарного азеотропа является седловинной точкой с разделяющей линией. Этот вопрос был подробно рассмотрен при обсуждении теории процессов открытого испарения в тройных системах.

К аналогичному выводу можно прийти для грани тетраэдра $A_1A_3A_4$, еслн в системе (16,193) положить $C_2=0$.

Очевидно, что узловая поверхность, уравнением которой является (16,201), расположена внутри тетраэдра составов. Грани $A_1A_3A_4$ и $A_2A_3A_4$ не могут играть роль узловой поверхности, так как на них расположены седловинные линии.

Таким образом, если в случае бинарной седловинной точки тройной системы имеется разделяющая линия, то в случае бинарной седловинной точки четверной системы имеется разделяющая поверхность. На рнс. 16.39 дано графическое изображенне III случая.

Обратимся теперь к IV случаю, когда выполняется условие (16,197).

Если в общем решении (16,193) положить $C_2=0$, то получнм

$$x_1^{(1)} = C_1 e^{B_{11}t},\ x_2^{(1)}=0,\ \xi_3^{(1)} = C_1 \cdot \frac{B_{31}}{B_{11}-B_{33}} e^{B_{11}t} + C_3 e^{B_{33}t}. \quad (16,207)$$

Полученные уравнения описывают ход линий открытого испарения вблизи от точки бинарного азеотропа на грани тетраэдра $A_1A_3A_4$ $\left(x_2^{(1)}=0\right)$. Для этих линий, согласно выражениям (16,197) и (16,207), выполняются условия

$$\lim_{t\to-\infty} x_1^{(1)}=0,\ \lim_{t\to-\infty} \xi_3^{(1)}=0 \left(\text{т. е. } \lim_{t\to-\infty} x_3^{(1)}=x_3^0\right). \qquad (16,208)$$

Следовательно, точка состава бинарного азеотропа является узлом для линий дистилляции, расположенных на грани $A_1A_3A_4$. При этом линии дистилляции входят в точку бинарного азеотропа.

Если в общем решении положить $C_1=C_3=0$, то получим

$$x_1^{(1)}=0,\quad x_2^{(1)}=C_2e^{B_{22}t},\quad \xi_3^{(1)}=C_2\cdot\frac{B_{32}}{B_{22}-B_{33}}e^{B_{22}t}. \qquad (16,209)$$

Сравнение последних двух уравнений дает

$$\xi_3^{(1)}=\frac{B_{32}}{B_{22}-B_{33}}x_2^{(1)}. \qquad (16,210)$$

Согласно выражениям (16,197), (16,209) и (16,210), на грани $A_2A_3A_4$ имеется прямая линия, выходящая из точки состава бинарного азеотропа.

Как следует из общего решения (16,193), линии открытого испарения, для которых не выполняются условия $C_2=0$ и $C_1=C_2=0$, являются седловинными кривыми. К числу этих кривых принадлежат линии открытого испарения, расположенные внутри тетраэдра и на грани $A_2A_3A_4$.

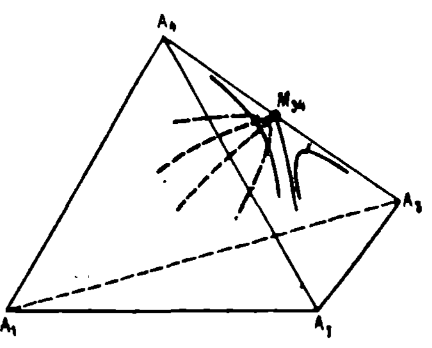


Рис. 16.40

Таким образом, при выполнении условия (16,197) точка состава бинарного азеотропа является седловинной точкой. В этом случае роль узловой плоскости играет грань тетраэдра $A_1A_3A_4$, а роль узловой линии — разделяющая линия (прямая) на грани $A_2A_3A_4$.

На рис. 16.40 изображено расположение линий дистилляции в окрестности бинарной седловинной точки, удовлетворяющей условию (16,197).

Характерная особенность IV случая состоит в том, что узловая поверхность не является разделяющей.

Так как нумерация компонентов произвольная, а обращение знаков неравенств в условиях (16,194)—(16,197) не приводит к изменению типов особых точек, то рассмотренные четыре случая исчерпывают все возможные варианты.

Согласно изложенному, *точка состава бинарного азеотропа может являться особой точкой для линий откры-*

того испарения одного из следующих типов: а) *узловая точка в четверной и в содержащих ее тройных системах, которая может являться или началом, или концом линий дистилляции;* б) *седловинная точка в четверной системе и в содержащих ее тройных системах с разделяющей поверхностью;* в) *седловинная точка без разделяющей поверхности.*

Точка состава тройного азеотропа

Рассмотрим расположение линий открытого испарения в окрестности точки состава тройного азеотропа.

Пусть точка состава тройного азеотропа расположена на грани тетраэдра $A_2A_3A_4$ и имеет коордннаты

$$x_1^0 = 0, \quad x_2^0 \neq 0, \quad x_3^0 \neq 0, \quad x_4^0 \neq 0. \qquad (16,211)$$

Тогда

$$\xi_1^{(1)} = x_1^{(1)}, \quad \xi_2^{(1)} = x_2^{(1)} - x_2^0, \quad \xi_3^{(1)} = x_3^{(1)} - x_3^0. \qquad (16,212)$$

Согласно выраженням (16,166) и (16,211), для коэффициентов B_{12} и B_{21} должно выполняться условие

$$B_{12} = B_{21} = 0. \qquad (16,213)$$

Поэтому локальную систему уравнений (16,169) для рассматрнваемого случая можно записать следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dx_1^{(1)}}{dt} &= B_{11}x_1^{(1)}, \\ \frac{d\xi_2^{(1)}}{dt} &= B_{21}x_1^{(1)} + B_{22}\xi_2^{(1)} + B_{23}\xi_3^{(1)}, \\ \frac{d\xi_3^{(1)}}{dt} &= B_{31}x_1^{(1)} + B_{32}\xi_2^{(1)} + B_{33}\xi_3^{(1)}. \end{aligned}\right\} \qquad (16,214)$$

Интегрирование этой системы уравнений приводит к следующему решенню:

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(1)} &= C_1e^{B_{11}t}, \\ \xi_2^{(1)} &= C_1S_2e^{B_{11}t} + C_2q_2e^{(B_{22}+K_1B_{32})t} + C_3p_2e^{(B_{22}+K_2B_{32})t}, \\ \xi_3^{(1)} &= C_1S_3e^{B_{11}t} + C_2q_3e^{(B_{22}+K_1B_{32})t} + C_3p_3e^{(B_{22}+K_2B_{32})t}, \end{aligned}\right\} \qquad (16,215)$$

где C_1, C_2, C_3 — произвольные постоянные, а K_1, K_2, S_2, q_2, p_2, S_3, q_3, p_3 — величины, имеющне определенные численные значения. При интегрировании былн использованы обобщенное дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса для тройной системы $A_2—A_3—A_4$ и критерии устойчивости относнтельно бесконечно малых изменений.

Общее решение (16,215) описывает ход семейства линий открытого испарения вблизи от точки состава тройного азеотропа как внутри тетраэдра составов, так и на грани $A_2A_3A_4$.

Как видно из этого решения, следует различать следующие четыре случая:

$$\text{I.}\quad B_{11}>0,\ B_{22}+K_1B_{32}>0,\ B_{22}+K_2B_{32}>0; \tag{16,216}$$

$$\text{II.}\quad B_{11}<0,\ B_{22}+K_1B_{32}<0,\ B_{22}+K_2B_{32}<0; \tag{16,217}$$

$$\text{III.}\quad B_{11}>0,\ B_{22}+K_1B_{32}<0,\ B_{22}+K_2B_{32}<0; \tag{16,218}$$

$$\text{IV.}\quad B_{11}>0,\ B_{22}+K_1B_{32}>0,\ B_{22}+K_2B_{32}<0. \tag{16,219}$$

В I случае, согласно общему решению (16,215) и условию (16,216), справедливо

$$\left.\begin{aligned} &\lim_{t\to-\infty} x_1^{(1)}=0,\\ &\lim_{t\to-\infty} \xi_2^{(1)}=0 \ \left(\text{т. е. } \lim_{t\to-\infty} x_2^{(2)}=x_2^0\right),\\ &\lim_{t\to-\infty} \xi_3^{(1)}=0 \ \left(\text{т. е. } \lim_{t\to-\infty} x_3^{(1)}=x_3^0\right). \end{aligned}\right\} \tag{16,220}$$

Отсюда следует, что при выполнении условия (16,216) точка состава тройного азеотропа является узловой точкой, в которую входят линии открытого испарения.

Как видно из общего решения (16,215) и условия (16,217), во II случае точка состава тройного азеотропа также является узловой точкой. Однако в данном случае линии открытого испарения выходят из узловой точки (при $t\to+\infty$).

В обоих случаях точка тройного азеотропа является узловой точкой как для линий открытого испарения, расположенных внутри тетраэдра, так и для линий открытого испарения, проходящих по грани $A_2A_3A_4$.

Рассмотрим теперь ход линий дистилляции для III случая, когда выполняется условие (16,218).

Первоначально выявим линии, для которых точка тройного азеотропа является узлом. Положим в общем решении (16,215) $C_1=0$. Тогда получим систему уравнений

$$\begin{aligned} &x_1^{(1)}=0,\\ &\xi_2^{(1)}=C_2q_2e^{(B_{22}+K_1B_{32})t}+C_3p_2e^{(B_{22}+K_2B_{32})t},\\ &\xi_3^{(1)}=C_2q_3e^{(B_{22}+K_1B_{32})t}+C_3p_3e^{(B_{22}+K_2B_{32})t}, \end{aligned} \tag{16,221}$$

которая описывает ход линий открытого испарения в окрестности точки тройного азеотропа на грани тетраэдра $A_2A_3A_4$. Из этого частного решения следует

$$x_1^{(1)}=0,\quad \lim_{t\to+\infty}\xi_2^{(1)}=0,\quad \lim_{t\to+\infty}\xi_3^{(1)}=0, \tag{16,222}$$

и, следовательно, точка тройного азеотропа является узлом для линий дистилляции, расположенных на грани $A_2A_3A_4$.

Если положить, что $C_2 = C_3 = 0$, то получим другое частное решение:

$$x_1^{(1)} = C_1 e^{B_{11}t}, \quad \xi_2^{(1)} = C_1 S_2 e^{B_{11}t}, \quad \xi_3^{(1)} = C_1 S_3 e^{B_{11}t}. \qquad (16,223)$$

Отсюда путем исключения параметра t находим

$$\xi_2^{(1)} = S_2 x_1^{(1)}, \quad \xi_3^{(1)} = S_3 x_1^{(1)}, \qquad (16,224)$$

что является уравнением прямой линии, проходящей через точку состава тройного азеотропа и расположенной внутри тетраэдра составов. Так как

$$\lim_{t \to -\infty} x_1^{(1)} = 0, \quad \lim_{t \to -\infty} \xi_2^{(1)} = 0, \quad \lim_{t \to -\infty} \xi_3^{(1)} = 0, \qquad (16,225)$$

то концом этой прямой является точка тройного азеотропа.

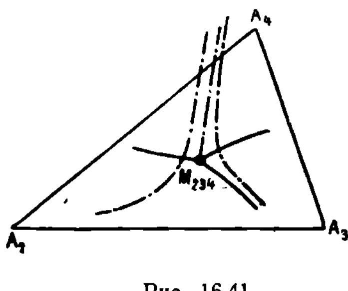


Рис. 16.41

Из общего решения (16,215) следует, что если условия $C_1 = 0$ или $C_2 = C_3 = 0$ не выполняются, то линии открытого испарения, проходя вблизи от точки состава тройного азеотропа, минуют последнюю. Таким образом, точка тройного азеотропа, удовлетворяющая условию (16,218), является седловинной точкой для семейства линий открытого испарения.

Как было показано, точка тройного азеотропа является узловой точкой для линий дистилляции, расположенных на грани $A_2A_3A_4$. Поэтому грань $A_2A_3A_4$ играет роль узловой поверхности. Однако она не является разделяющей поверхностью (рис. 16.41).

Выясним теперь, каково расположение линий открытого испарения, когда реализуется IV случай, т. е. когда выполняется условие (16,219).

Легко заметить, что при выполнении условия $C_3 = 0$ или условия $C_1 = C_2 = 0$ линии открытого испарения являются узловыми линиями.

Действительно, при $C_3 = 0$ из общего решения (16,215) следует

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(1)} &= C_1 e^{B_{11}t}, \\ \xi_2^{(1)} &= C_1 S_2 e^{B_{11}t} + C_2 q_2 e^{(B_{22}+K_1B_{32})t}, \\ \xi_3^{(1)} &= C_1 S_3 e^{B_{11}t} + C_2 q_3 e^{(B_{22}+K_1B_{32})t}, \end{aligned}\right\} \qquad (16,226)$$

и, следовательно, при $t \to -\infty$ линии открытого испарения выходят из точки состава тройного экстремума.

Из уравнений (16,226) вытекает следующее соотношение:

$$\xi_3^{(1)} = \left(S_3 - \frac{q_3}{q_2}\right) x_1^{(1)} + \frac{q_3}{q_2} \xi_2^{(1)}, \qquad (16,227)$$

которое является уравнением плоскости, выходящей из грани $A_2A_3A_4$ и точки тройного азеотропа и, следовательно, расположенной внутри тетраэдра составов.

Если же $C_1 = C_2 = 0$, то из общего решения (16,215) получим уравнения двух линий открытого испарения, которым принадлежит точка тройного азеотропа:

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(1)} &= 0, \\ \xi_2^{(1)} &= -C_3 p_2 e^{(B_{22}+K_2B_{32})t}, \\ \xi_3^{(1)} &= -C_3 p_3 e^{(B_{22}+K_2B_{32})t}; \end{aligned}\right\} \qquad (16,228)$$

$$\left.\begin{aligned} x_1^{(1)} &= 0, \\ \xi_2^{(1)} &= C_3 p_2 e^{(B_{22}+K_2B_{32})t}, \\ \xi_3^{(1)} &= C_3 p_3 e^{(B_{22}+K_2B_{32})t}. \end{aligned}\right\} \qquad (16,229)$$

Исключая из уравнений (16,228) и (16,229) параметр t, получим одни и те же уравнения

$$x_1^{(1)} = 0, \ \xi_2^{(1)} = \frac{p_2}{p_3} \xi_3^{(1)}. \qquad (16,230)$$

Из уравнений (16,228)—(16,230), согласно условию (16,219), следует, что линии открытого испарения являются полупрямыми, выходящими (так как $t \to +\infty$) из рассматриваемой точки состава тройного азеотропа.

Все остальные линии открытого испарения, для которых не выполняются условия $C_3 = 0$ или $C_1 = C_2 = 0$, как следует из общего решения для рассматриваемой точки состава тройного азеотропа (16,215), являются седловинными кривыми.

Таким образом, в IV случае, для которого выполняется условие (16,219), точка состава тройного азеотропа является седловинной точкой.

Можно подвести итог обсуждению хода линий открытого испарения в окрестности точки состава тройного азеотропа для IV случая.

Если в общем решении (16,215) положить $C_1 = 0$, в то время как параметры C_2 и C_3 считать произвольными, то получим уравнения семейства линий открытого испарения на грани $A_2A_3A_4$. Если же $C_1 = 0$, но $C_2 \neq 0$ и $C_3 \neq 0$, то линии дистилляции будут седловинными кривыми. Таким образом, точка состава тройного азеотропа является седловинной точкой для тройной системы A_2—A_3—A_4. При этом существуют две пары линий дистилляции, одна из которых входит, а другая выходит из точки тройного азеотропа. Одна из указанных пар линий открытого испарения играет роль узловой линии, а другая является линией пересечения узловой поверхности с гранью $A_2A_3A_4$. Узловая поверхность расположена внутри тетраэдра и делит окрестность точки тройного азеотропа на две области. Поэтому уз-

ловая поверхность является разделяющей поверхностью. Линии дистилляции, расположенные в указанных двух областях, являются седловинными кривыми. Иллюстрация рассмотренного случая дана на рис. 16.42.

При изменении знаков неравенств (16,218) и (16,219) на противоположные характер расположения линий открытого испарения вблизи от точки состава тройного экстремума не изменится, но изменится направление движения фигуративных точек раствора при его открытом испарении на обратное.

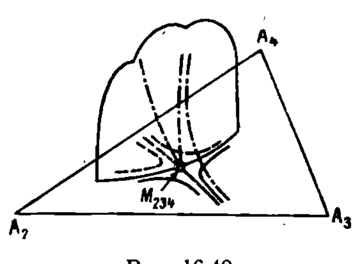


Рис. 16.42

Таким образом, *в случае точки состава тройного экстремума возможны следующие типы особых точек*:

1) *тройная азеотропная точка является узловой точкой, которая служит началом* ($B_{11} < 0$) *или концом* ($B_{11} > 0$) *линий открытого испарения*;

2) *точка тройного азеотропа является седловинной точкой в четверной системе и узловой точкой в содержащей ее тройной системе*; *при* $B_{11} < 0$ *линии открытого испарения выходят из тройного узла, а при* $B_{11} > 0$ *они входят в тройной узел*; *разделяющая поверхность отсутствует*;

3) *точка тройного азеотропа является седловинной точкой в четверной системе*; *разделяющая поверхность имеется.*

Точка состава четверного азеотропа

Пусть x_1^0, x_2^0, x_3^0, x_4^0 — значения молярных долей для четверного азеотропа.

Вопрос относительно хода линий открытого испарения в окрестности точки состава четверного азеотропа может быть обсужден с помощью системы дифференциальных уравнений (16,169). При этом удобно сразу воспользоваться известными результатами качественной теории дифференциальных уравнений.

Как уже отмечалось, согласно требованиям условий равновесия и критериев устойчивости относительно непрерывных изменений состояния корни λ_1, λ_2, λ_3 характеристического уравнения (16,170) вещественны и не равны нулю.

Поэтому, *согласно качественной теории дифференциальных уравнений, возможны только два типа особых точек*:

1) *если корни* λ_1, λ_2, λ_3 *имеют одинаковые знаки, то точка состава четверного азеотропа является узловой точкой*; *при этом она является концом линий открытого испаре-*

ния, если корни λ_i положительны, и началом, если корни λ_i отрицательны;

2) *если знаки корней λ_1, λ_2, λ_3 разные, то точка состава четверного азеотропа является седловинной точкой; при этом имеется узловая поверхность, т. е. поверхность, на которой линии открытого испарения имеют узловой ход в окрестности точки четверного азеотропа, и узловая линия, пересекающая узловую поверхность в точке состава четверного азеотропа; линии открытого испарения вне узловой поверхности и узловой линии имеют седловинный ход* (рис. 16.43).

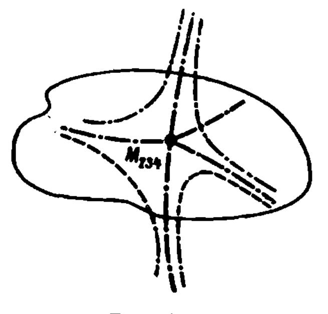


Рис. 16.43

Первый тип отвечает минимуму или максимуму температуры кипения (давления пара) четверного азеотропа, второй тип — седловинному азеотропу.

Процессы открытого испарения многокомпонентных систем ($n > 4$)

Поведение линий открытого испарения n-компонентных растворов в окрестности особых точек описывается системой линейных дифференциальных уравнений (16,165).

Как уже отмечалось, корни $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_{n-1}$ характеристического уравнения (16,167) вещественны и не равны нулю. Поэтому и при любом числе компонентов возможны особые точки только двух типов:

1) *если корни $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_{n-1}$ имеют одинаковые знаки, то точка n-компонентного азеотропа является узловой точкой; если все $\lambda_i < 0$, то узловая точка является началом линий открытого испарения (при $t \to +\infty$); если же все $\lambda_i > 0$, то узловая точка является концом линий открытого испарения (при $t \to -\infty$);*

2) *если k корней ($\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_k$) отрицательны, а $n-k-1$ корней ($\lambda_{k+1}, \lambda_{k+2}, \ldots, \lambda_{n-1}$) положительны, то точка состава n-компонентного азеотропа является седловинной точкой; при этом существуют две гиперповерхности k-го и ($n-k-1$)-го измерений, на которых линии открытого испарения имеют узловой ход; вне этих поверхностей линии открытого испарения являются седловинными кривыми.*

В общем случае структура окрестности седловинной точки может быть весьма разнообразной. Она зависит от соотношения чисел положительных и отрицательных корней и от места расположения седловинной точки на границе симплекса составов. В частности, возможно существование седловинных точек без разделяющей поверхности.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

В первой части были изложены основные положения общей теории критических явлений, разработанной Гиббсом [1]. Были выведены уравнения (4,2) и критерии устойчивости (4,40) критической фазы.

Теория критических явлений непосредственно связана с критериями устойчивости относительно конечных и бесконечно малых изменений состояния и с представлениями о границах, разделяющих области стабильных и метастабильных, а также метастабильных и лабильных состояний фаз. Как известно, границу между стабильными и метастабильными состояниями образует ряд двух сосуществующих фаз. Поэтому теория критических состояний является одной из важных глав учения о фазовых равновесиях.

В настоящее время весьма детально разработана теория критических явлений в одно- и двухкомпонентных системах. Интенсивно ведется экспериментальное исследование критических явлений в более сложных системах. По мере накопления экспериментальных данных для тройных и многокомпонентных систем все больше возникает необходимость создания термодинамической теории, опирающейся на фундаментальные работы Гиббса и являющейся обобщением термодинамической теории критических явлений в одно- и двухкомпонентных системах для многокомпонентных систем.

Ранее уже отмечалось, что переход от двух- к трехкомпонентным системам является не только количественным, но и качественным переходом, поскольку при этом возникает возможность изменять состав системы бесчисленным множеством способов. Поэтому невозможно непосредственно распространить выводы теории критических явлений в одно- и двухкомпонентных системах на более сложные системы. При переходе к критическим явлениям в многокомпонентных системах возникает ряд вопросов, которые не имеют смысла для одно- и двухкомпонентных систем. Благодаря этому теория крити-

ческих явлений в многокомпонентных системах имеет большое качественное своеобразие по сравнению с теорией критических явлений в одно- и двухкомпонентных системах. Напротив, переход от трех- к многокомпонентным системам является в значительной степени чисто количественным. Поэтому теоретические положения, установленные для трехкомпонентных систем, непосредственно распространяются (и легко обобщаются) на случай более сложных систем.

Настоящая глава посвящена изложению ряда основных вопросов термодинамической теории критических явлений главным образом в трехкомпонентных системах [114—121].

§ 1. Условия устойчивости критической фазы

Ранее были получены уравнения критической n-компонентной фазы в переменных P, T, x_1, x_2, ..., x_{n-1}. Они имеют следующий вид:

$$U_{n-1} \equiv \begin{vmatrix} \zeta_{11}^{(\text{к})} & \zeta_{12}^{(\text{к})} & \ldots & \zeta_{1,n-1}^{(\text{к})} \\ \zeta_{21}^{(\text{к})} & \zeta_{22}^{(\text{к})} & \ldots & \zeta_{2,n-1}^{(\text{к})} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \zeta_{n-1,1}^{(\text{к})} & \zeta_{n-1,2}^{(\text{к})} & \ldots & \zeta_{n-1,n-1}^{(\text{к})} \end{vmatrix} = 0; \qquad (4,34)$$

$$V_{n-1} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_1} & \frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_2} & \ldots & \frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_{n-1}} \\ \zeta_{21}^{(\text{к})} & \zeta_{22}^{(\text{к})} & \ldots & \zeta_{2,n-1}^{(\text{к})} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \zeta_{n-1,1}^{(\text{к})} & \zeta_{n-1,2}^{(\text{к})} & \ldots & \zeta_{n-1,n-1}^{(\text{к})} \end{vmatrix} = 0. \qquad (4,35)$$

Задачей настоящего параграфа является вывод условий устойчивости критической n-компонентной фазы в тех же переменных [115, 116].

Необходимое и достаточное условие устойчивости фазы в переменных P, T, x_1, x_2, ..., x_{n-1} имеет следующий вид:

$$\left[\frac{\Delta\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1}\right)}{\Delta x_1}\right]_{P,\, T,\, \frac{\partial \zeta}{\partial x_2}, \ldots, \frac{\partial \zeta}{\partial x_{n-1}}} > 0. \qquad (17,1)$$

Здесь $\frac{\partial \zeta}{\partial x_i}$ являются аналогами химического потенциала.

Неравенство (17,1) имеет следующее содержание: производная $\frac{\partial \zeta}{\partial x_i}$ должна быть в области устойчивости фазы относительно бесконечно малых изменений возрастающей функцией x_i, когда n величин $\left(P,\ T,\ \frac{\partial \zeta}{\partial x_1}, \ldots, \frac{\partial \zeta}{\partial x_{i-1}}, \frac{\partial \zeta}{\partial x_{i+1}}, \ldots, \frac{\partial \zeta}{\partial x_{n-1}}\right)$ остаются постоянными.

Исходя из этого критерия устойчивости и того обстоятельства, что критическая фаза также принадлежит границе устой-

чивости относительно конечных изменений состояния, уравнения критической фазы можно записать следующим образом:

$$\left[\frac{d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)}{dx_1}\right]_{P,\,T,\,\frac{\partial\zeta}{\partial x_2},\,\ldots,\,\frac{\partial\zeta}{\partial x_{n-1}}}=0; \qquad (17,2)$$

$$\left[\frac{d^2\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)}{dx_1^2}\right]_{P,\,T,\,\frac{\partial\zeta}{\partial x_2},\,\ldots,\,\frac{\partial\zeta}{\partial x_{n-1}}}=0. \qquad (17,3)$$

Эти уравнения аналогичны уравнениям (4,2).

Необходимые условия устойчивости, согласно формулам (17,1) — (17,3), имеют вид

$$\left[\frac{d^3\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)}{dx_1^3}\right]_{P,\,T,\,\frac{\partial\zeta}{\partial x_2},\,\ldots,\,\frac{\partial\zeta}{\partial x_{n-1}}}\geqslant 0. \qquad (17,4)$$

Поскольку частные производные $\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}$ являются функциями давления, температуры и состава, то условия, при которых берутся производные в выражениях (17,2) — (17,4), можно записать в развернутом виде следующим образом:

$$\left.\begin{aligned}
&d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_2}\right)=\zeta_{21}dx_1+\zeta_{22}dx_2+\ldots+\zeta_{2,\,n-1}dx_{n-1}=0,\\
&d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_3}\right)=\zeta_{31}dx_1+\zeta_{32}dx_2+\ldots+\zeta_{3,\,n-1}dx_{n-1}=0,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_{n-1}}\right)=\zeta_{n-1,\,1}dx_1+\zeta_{n-1,\,2}dx_2+\ldots+\zeta_{n-1,\,n-1}dx_{n-1}=0
\end{aligned}\right\} \qquad (17,5)$$

или

$$\left.\begin{aligned}
&\zeta_{22}\frac{dx_2}{dx_1}+\zeta_{23}\frac{dx_3}{dx_1}+\ldots+\zeta_{2,\,n-1}\frac{dx_{n-1}}{dx_1}=-\zeta_{21},\\
&\zeta_{32}\frac{dx_2}{dx_1}+\zeta_{33}\frac{dx_3}{dx_1}+\ldots+\zeta_{3,\,n-1}\frac{dx_{n-1}}{dx_1}=-\zeta_{31},\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\zeta_{n-1,\,2}\frac{dx_2}{dx_1}+\zeta_{n-1,\,3}\frac{dx_3}{dx_1}+\ldots+\zeta_{n-1,\,n-1}\frac{dx_{n-1}}{dx_1}=-\zeta_{n-1,\,1}.
\end{aligned}\right\} \qquad (17,6)$$

Определитель системы уравнений (17,6), согласно неравенству (3,42), положителен:

$$\Delta_{n-2}\equiv\begin{vmatrix}\zeta_{22} & \zeta_{23} & \ldots & \zeta_{2,\,n-1}\\ \zeta_{32} & \zeta_{33} & \ldots & \zeta_{3,\,n-1}\\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots\\ \zeta_{n-1,\,2} & \zeta_{n-1,\,3} & \ldots & \zeta_{n-1,\,n-1}\end{vmatrix}>0. \qquad (17,7)$$

Решая систему уравнений (17,6) относительно производных $\frac{dx_i}{dx_1}$, получим:

$$\left.\begin{aligned}
\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{P,\,T\,\frac{\partial\zeta}{\partial x_2},\,\ldots,\,\frac{\partial\zeta}{\partial x_{n-1}}} &= -\frac{\begin{vmatrix} \zeta_{21} & \zeta_{23} & \ldots \zeta_{2,\,n-1} \\ \zeta_{31} & \zeta_{33} & \ldots \zeta_{3,\,n-1} \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ \zeta_{n-1,\,1} & \zeta_{n-1,\,3} & \ldots \zeta_{n-1,\,n-1} \end{vmatrix}}{\Delta_{n-2}} \\
\left(\frac{dx_3}{dx_1}\right)_{P,\,T\,\frac{\partial\zeta}{\partial x_2},\,\ldots,\,\frac{\partial\zeta}{\partial x_{n-1}}} &= -\frac{\begin{vmatrix} \zeta_{22} & \zeta_{21} & \zeta_{24} & \ldots \zeta_{2,\,n-1} \\ \zeta_{32} & \zeta_{31} & \zeta_{34} & \ldots \zeta_{3,\,n-1} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \zeta_{n-1,\,2} & \zeta_{n-1,\,1} & \zeta_{n-1,\,4} & \ldots \zeta_{n-1,\,n-1} \end{vmatrix}}{\Delta_{n-2}}, \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\left(\frac{dx_{n-1}}{dx_1}\right)_{P,\,T\,\frac{\partial\zeta}{\partial x_2},\,\ldots,\,\frac{\partial\zeta}{\partial x_{n-1}}} &= -\frac{\begin{vmatrix} \zeta_{22} & \zeta_{23} & \ldots \zeta_{2,\,n-2} & \zeta_{21} \\ \zeta_{32} & \zeta_{33} & \ldots \zeta_{3,\,n-2} & \zeta_{31} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \zeta_{n-1,\,2} & \zeta_{n-1,\,3} & \ldots \zeta_{n-1,\,n-2} & \zeta_{n-1,\,1} \end{vmatrix}}{\Delta_{n-2}}.
\end{aligned}\right\} \quad (17,8)$$

Полученные выражения являются частным случаем соотношений (11,29), описывающих ход семейства кривых термодинамического упрощения (α-кривых).

Докажем, что α-кривые в случае тройных систем касаются кривых сосуществования фаз в критических точках. Это свойство α-кривых в общем виде можно записать с помощью равенств

$$k \equiv \left(\frac{dx_i}{dx_1}\right)_\alpha^{(\text{к})} = \left(\frac{dx_i}{dx_1}\right)_{P,\,T,\,x_{j\neq i,\,1}}^{(\text{к})}. \qquad (17,9)$$

Слева стоит производная для критической фазы при условии термодинамического упрощения (17,5), а справа — производная для критической фазы при условии сосуществования фаз. Верхний индекс (к) указывает на то, что производные относятся к критической фазе.

Для доказательства этих равенств обратимся к обобщенному дифференциальному уравнению Ван-дер-Ваальса (8,33). Для изотермо-изобарических условий оно принимает вид

$$\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{k=1}^{n-1}\left(x_i^{(2)} - x_i^{(1)}\right)\zeta_{ik}^{(1)}dx_i^{(1)} = 0, \qquad (17,10)$$

если в качестве переменных состава избрать молярные доли в первой фазе.

Поделим это уравнение на $(x_1^{(2)} - x_1^{(1)})$ и перейдем к пределу (для критической фазы). Очевидно,

$$\lim \left(\frac{x_i^{(2)} - x_i^{(1)}}{x_1^{(2)} - x_1^{(1)}} \right) = \left(\frac{dx_i}{dx_1} \right)^{(\text{к})}_{P,\ T,\ x_{j \neq i,1}}, \tag{17,11}$$

$$\text{при } x_1^{(1)} \to x_1^{(2)} \text{ и } x_{j \neq i,\,1} = \text{const},$$

где производная берется при условии сосуществования двух фаз для критического состояния.

Если в уравнении (17,10) положить, что все дифференциалы $dx_{k \neq 1}$, кроме одного, равны нулю, то получим $n-2$ уравнений следующего вида:

$$\zeta_{11}^{(\text{к})} + \zeta_{12}^{(\text{к})} \left(\frac{dx_2}{dx_1} \right)^{(\text{к})} + \ldots + \zeta_{1,\,n-1}^{(\text{к})} \left(\frac{dx_{n-1}}{dx_1} \right)^{(\text{к})} +$$

$$+ \left[\zeta_{1i}^{(\text{к})} + \zeta_{2i}^{(\text{к})} \left(\frac{dx_2}{dx_1} \right)^{(\text{к})} + \ldots + \zeta_{n-1,\,i}^{(\text{к})} \left(\frac{dx_{n-1}}{dx_1} \right)^{(\text{к})} \right] \left(\frac{dx_i}{dx_1} \right)^{(\text{к})} = 0, \tag{17,12}$$

где $i = 2, 3, \ldots, n-1$.

Путем подстановки значений производных $\left(\frac{dx_i}{dx_1} \right)^{(\text{к})}$ из уравнений (17,8) в уравнения (17,12) можно убедиться, что выражения (17, 8) являются решениями последних. Отсюда следует справедливость равенств (17,9). Таким образом, производные $\frac{dx_i}{dx_1}$ при условии термодинамического упрощения и при условии сосуществования двух фаз становятся равными для критического состояния.

Используем теперь выражения (17,8) для преобразования уравнений критической фазы (17,2) и (17,3) и условия устойчивости критической фазы (17,4).

Если уравнения (17,2) и (17,3) записать в развернутом виде и подставить значения производных $\frac{dx_i}{dx_1}$ из формул (17,8), то получим

$$\left[\frac{d\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1} \right)}{dx_1} \right]_{P,\ T,\ \frac{\partial \zeta}{\partial x_2}, \ldots, \frac{\partial \zeta}{\partial x_{n-1}}} = \zeta_{11}^{(\text{к})} + \zeta_{12}^{(\text{к})} \left(\frac{dx_2}{dx_1} \right)^{(\text{к})}_{\alpha} + \ldots +$$

$$+ \zeta_{1,\,n-1}^{(\text{к})} \left(\frac{dx_{n-1}}{dx_1} \right)^{(\text{к})}_{\alpha} = \frac{U_{n-1}}{\Delta_{n-2}} = 0; \tag{17,13}$$

$$\left[\frac{d^2\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1} \right)}{dx_1^2} \right]_{P,\ T,\ \frac{\partial \zeta}{\partial x_2}, \ldots, \frac{\partial \zeta}{\partial x_{n-1}}} = \frac{d}{dx_1} \left(\frac{U_{n-1}}{\Delta_{n-2}} \right) = \frac{1}{\Delta_{n-2}} \left[\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_1} + \right.$$

$$\left. + \frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_2} \left(\frac{dx_2}{dx_1} \right)^{(\text{к})}_{\alpha} + \ldots + \frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_{n-1}} \left(\frac{dx_{n-1}}{dx_1} \right)^{(\text{к})}_{\alpha} \right] = \frac{V_{n-1}}{(\Delta_{n-2})^2} = 0. \tag{17,14}$$

Отсюда видно, что уравнения (17,13) и (17,14) эквивалентны уравнениям критической фазы (4,34) и (4,35).

Преобразуем теперь условие устойчивости критической фазы (17,4), использовав уравнения (17,8) и (17,14):

$$\left[\frac{d^3\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)}{dx_1}\right]_{P,\,T,\,\frac{\partial\zeta}{\partial x_2},\,\dots,\,\frac{\partial\zeta}{\partial x_{n-1}}}=$$

$$=\frac{1}{\Delta_{n-2}}\left[\frac{\partial V_{n-1}}{\partial x_1}+\frac{\partial V_{n-1}}{\partial x_2}\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_a^{(\kappa)}+\dots+\frac{\partial V_{n-1}}{\partial x_{n-1}}\left(\frac{dx_{n-1}}{dx_1}\right)_a^{(\kappa)}\right]\geqslant 0 \qquad (17,15)$$

или

$$Z\equiv\begin{vmatrix}\frac{\partial V_{n-1}}{\partial x_1} & \frac{\partial V_{n-1}}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial V_{n-1}}{\partial x_{n-1}}\\ \zeta_{21}^{(\kappa)} & \zeta_{22}^{(\kappa)} & \dots & \zeta_{2,\,n-1}^{(\kappa)}\\ \dots & \dots & \dots & \dots\\ \zeta_{n-1,\,1}^{(\kappa)} & \zeta_{n-1,\,2}^{(\kappa)} & \dots & \zeta_{n-1,\,n-1}^{(\kappa)}\end{vmatrix}\geqslant 0. \qquad (17,16)$$

Выражение (17,16) является необходимым условием устойчивости критической фазы относительно бесконечно малых изменений состояния в переменных P, T, x_1, ..., x_{n-1}.

Уравнения (17,1) и (17,2) и условие (17,16) будут положены в основу обсуждения ряда вопросов теории критического состояния.

Следует отметить, что помимо основного условия устойчивости (17,16) для критического состояния сохраняют свою силу некоторые из неравенств, выражающих условие устойчивости любой фазы.

Так, для тройной фазы, согласно неравенствам (3,43) — (3,45), критерий устойчивости имеет вид

$$\Delta_2=[\zeta_{11}\zeta_{22}-(\zeta_{12})^2]>0; \qquad (17,17)$$

$$\left.\begin{aligned}\zeta_{11}>0,\\ \zeta_{22}>0.\end{aligned}\right\} \qquad (17,18)$$

Для критического состояния Δ_2 становится равным нулю и, следовательно, выполняется условие

$$\zeta_{11}^{(\kappa)}\zeta_{22}^{(\kappa)}=(\zeta_{12}^{(\kappa)})^2. \qquad (17,19)$$

Поскольку производная $\zeta_{12}^{(\kappa)}$, вообще говоря, отлична от нуля, то неравенства (17,18) сохраняют свою силу и для критической фазы:

$$\zeta_{11}^{(\kappa)}>0,\quad \zeta_{22}^{(\kappa)}>0. \qquad (17,20)$$

Применим теперь полученные в общем виде уравнения и условия устойчивости критической фазы к трехкомпонентной системе. При этом используем ранее доказанное равенство (17,9).

Для тройной системы, если учесть выражения (17,8), его можно записать следующим образом:

$$k \equiv \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_a^{(\text{к})} = \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{P,\,T}^{(\text{к})} = -\frac{\zeta_{12}^{(\text{к})}}{\zeta_{22}^{(\text{к})}}. \qquad (17{,}21)$$

Величина k является угловым коэффициентом касательной к изотерме-изобаре сосуществования двух фаз в критической точке. На рис. 17.1 изображены изотермы-изобары расслоения, ноды и касательная к изотерме-изобаре в критической точке K. Тангенс угла наклона касательной дается равенством (17,21).

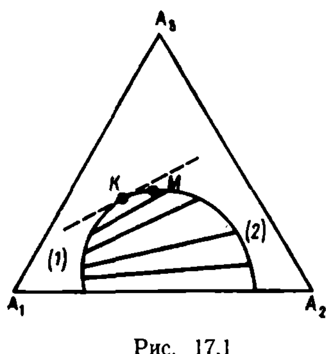


Рис. 17.1

При изучении критических явлений в тройных системах удобно ввести величину k в уравнения и условия устойчивости критической фазы. Для этого следует использовать равенство (17,21).

Первое уравнение тройной критической фазы (17,19) с помощью равенства (17, 21) легко привести к виду

$$\zeta_{11}^{(\text{к})} + 2k\zeta_{12}^{(\text{к})} + k^2\zeta_{22}^{(\text{к})} = 0, \qquad (17{,}22)$$

или в символической форме

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^2 \zeta^{(\text{к})} = 0. \qquad (17{,}23)$$

Второе уравнение тройной критической фазы

$$V_2^{(\text{к})} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial U_2}{\partial x_1} & \frac{\partial U_2}{\partial x_2} \\ \zeta_{21}^{(\text{к})} & \zeta_{22}^{(\text{к})} \end{vmatrix} = 0, \qquad (17{,}24)$$

если учесть выражения (17,19) и (17,21), можно привести к виду

$$V_2^{(\text{к})} = (\zeta_{22}^{(\text{к})})^2 \left[\zeta_{111}^{(\text{к})} + 3k\zeta_{112}^{(\text{к})} + 3k^2\zeta_{122}^{(\text{к})} + k^3\zeta_{222}^{(\text{к})}\right] = 0, \qquad (17{,}25)$$

или в символической форме

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^3 \zeta^{(\text{к})} = 0. \qquad (17{,}26)$$

Здесь

$$\zeta_{ikl} \equiv \frac{\partial^3\zeta}{\partial x_i \partial x_\text{к} \partial x_l}. \qquad (17{,}27)$$

Условие устойчивости тройной критической фазы

$$Z_2^{(\text{к})} \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial V_2}{\partial x_1} & \frac{\partial V_2}{\partial x_2} \\ \zeta_{21}^{(\text{к})} & \zeta_{22}^{(\text{к})} \end{vmatrix} \geqslant 0 \qquad (17{,}28)$$

с помощью формул (17,21), (17,25) и (17,26) легко привести к следующему виду:

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)\left[\left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^3\zeta^{(\text{к})}\right]\geqslant 0. \qquad (17,29)$$

Если в левой части последнего выражения произвести дифференцирование, то получим

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^4\zeta^{(\text{к})}-\frac{3\left(\zeta^{(\text{к})}_{112}+2k\zeta^{(\text{к})}_{122}+k^2\zeta^{(\text{к})}_{222}\right)^2}{\zeta^{(\text{к})}_{22}}\geqslant 0. \qquad (17,30)$$

Второе слагаемое в этом неравенстве, взятое со знаком минус, согласно неравенствам (17,20), является отрицательным. Поэтому можно записать менее сильное неравенство

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^4\zeta^{(\text{к})}>0, \qquad (17,31)$$

которое является необходимым условием устойчивости тройной критической фазы.

Таким образом, трехкомпонентная критическая фаза должна удовлетворять следующим трем условиям:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^2\zeta^{(\text{к})}&=0,\\ \left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^3\zeta^{(\text{к})}&=0,\\ \left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^4\zeta^{(\text{к})}&>0.\end{aligned}\right\} \qquad (17,32)$$

В дальнейшем условия (17,32) будут использованы для обсуждения ряда вопросов теории критических явлений в тройных системах.

§ 2. Неравенства, определяющие тип критической точки

В случае тройных и более сложных систем тип критической точки может рассматриваться в отношении а) концентрации одного из компонентов, б) температуры и в) давления.

Ранее было показано, что n-компонентная критическая фаза имеет $n-1$ степеней свободы. Поэтому только однокомпонентная критическая фаза нонвариантна. Следовательно, о критической точке многокомпонентной системы имеет смысл говорить, если закреплены $n-1$ параметров состояния или, вообще говоря, если на изменения параметров состояния наложено $n-1$ связей. Так как возможны различные способы наложения связей на параметры состояния, то многокомпонентная система имеет множество критических точек. Каждому возможному способу наложения $n-1$ независимых связей на параметры состояния отвечает своя совокупность критических точек.

В задачу настоящего параграфа входит вывод и обсуждение неравенств, определяющих тип критической точки в отношении указанных параметров [115, 116].

Тип критической точки в отношении концентрации одного из компонентов

При переходе от бинарных к многокомпонентным системам возникает понятие типа критической точки в отношении концентрации одного из компонентов. Это понятие лишено смысла для одно- и двухкомпонентных систем и, следовательно, специфично для многокомпонентных систем ($n \geqslant 3$).

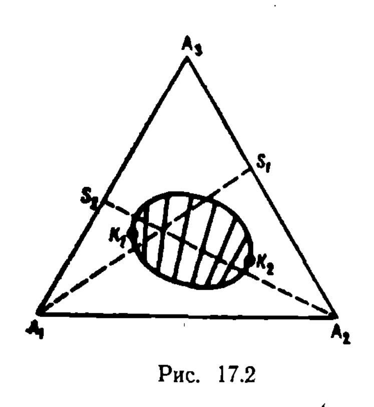


Рис. 17.2

В случае многокомпонентных систем к понятиям критических точек в отношении давления и температуры и критических давления и температуры прибавляются понятия *критической точки в отношении концентрации данного компонента и критической концентрации данного компонента.*

По аналогии с давлением и температурой можно ввести понятия верхней и нижней *критических концентраций данного компонента.*

В одних случаях при увеличении концентрации одного из компонентов гетерогенной системы, находящейся в состоянии, близком к критическому, в соответствии с избранным способом наложения связей на другие параметры состояния взаимная смешиваемость двух сосуществующих фаз может возрастать, а в других — уменьшаться.

В первом случае можно говорить о верхней критической точке и верхней критической концентрации данного компонента, а во втором случае — о нижней критической точке и нижней критической концентрации данного компонента.

Для примера обратимся к тройной системе, состоящей из двух жидких фаз.

На рис. 17.2 изображена замкнутая изотермо-изобарическая кривая растворимости и ноды, соединяющие точки состава сосуществующих фаз. Точки K_1 и K_2 — критические точки, в которых полностью исчезает различие между сосуществующими фазами.

Рассмотрим изменение состава тройной системы по секущей A_2S_2, проходящей вблизи от критической точки K_1. Из рисунка видно, что при увеличении концентрации 2-го компонента взаимная растворимость двух фаз вблизи от критической точки K_1 уменьшается. Поэтому точка K_1 является нижней кри-

тической точкой в отношении второго компонента. Этой критической точке отвечает нижняя критическая концентрация указанного компонента.

Легко заметить, что эта же точка K_1 является верхней критической точкой в отношении концентрации первого компонента, если состав системы изменять по секущей A_1S_1. Действительно, при увеличении концентрации первого компонента по секущей A_1S_1 взаимная смешиваемость фаз вблизи от точки K_1 не уменьшается, а возрастает.

Точка K_2 является верхней критической точкой в отношении концентрации второго компонента. Ей отвечает верхняя критическая концентрация данного компонента.

При установлении типа критической точки в отношении концентрации одного из компонентов следует иметь в виду, что изменение концентрации этого компонента может производиться множеством различных способов. ***Тип критической точки в отношении концентрации одного из компонентов может изменяться в зависимости от выбранного способа изменения концентрации этого компонента в системе.*** Поэтому беспредметно говорить о типе критической точки в отношении концентрации какого-либо компонента без указания способа изменения состава.

Если какой-то выбранный способ изменения состава, подчиненный уравнениям связи

$$\left.\begin{array}{l} \varphi_1(P,\ T,\ x_1,\ \ldots,\ x_{n-1})=0, \\ \varphi_2(P,\ T,\ x_1,\ \ldots,\ x_{n-1})=0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \varphi_n(P,\ T,\ x_1,\ \ldots,\ x_{n-1})=0, \end{array}\right\} \qquad (17,33)$$

обозначить условно индексом a, то тип критической точки n-компонентной системы в отношении концентрации i-го компонента можно определить при помощи следующих неравенств:

$$\begin{array}{l} \left(\dfrac{\partial U_{n-1}}{\partial x_i}\right)_a^{(\text{к})} > 0 \text{ — верхняя критическая точка,} \\ \left(\dfrac{\partial U_{n-1}}{\partial x_i}\right)_a^{(\text{к})} < 0 \text{ — нижняя критическая точка.} \end{array} \qquad (17,34)$$

Эти неравенства имеют простой физический смысл.

Как было показано, определитель U_{n-1} в гомогенной области положителен, в критической точке равен нулю, а в области неустойчивых состояний отрицателен.

Согласно определению верхней критической точки в отношении i-го компонента, при возрастании концентрации последнего в соответствии с избранным способом изменения состава происходит переход из области лабильных состояний через критическую точку в область стабильных состояний. При этом

величина определителя U_{n-1} возрастает, что и выражает первое неравенство в системе (17,34).

В случае нижней критической точки в отношении концентрации i-го компонента происходит переход из области стабильных состояний через критическую точку в область неустойчивых состояний. Таким образом, при возрастании концентрации i-го компонента величина определителя U_{n-1} уменьшается, на что указывает второе неравенство в системе (17,34).

Из возможных способов изменения состава наибольший практический интерес представляют следующие два способа: а) изменение молярной доли одного из компонентов при постоянстве $n-2$ остальных независимых молярных долей; б) изменение состава путем прибавления или отнятия одного из компонентов системы. В первом случае изменяются концентрации только двух компонентов, а во втором случае — концентрации всех компонентов.

Для первого способа изменения состава системы неравенства (17,34) принимают следующий вид:

$$\left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_i}\right)^{(\text{к})}_{P,T,x_1,\ldots,x_{i-1},x_{i+1},\ldots,x_{n-1}} > 0 \text{ — верхняя критическая точка}$$
$$\left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_i}\right)^{(\text{к})}_{P,T,x_1,\ldots,x_{i-1},x_{i+1},\ldots,x_{n-1}} < 0 \text{ — нижняя критическая точка.} \qquad (17,35)$$

При изменении состава системы путем прибавления или изъятия i-го компонента из критической n-компонентной фазы состава $x_1^{(\text{к})}, x_2^{(\text{к})}, \ldots, x_{n-1}^{(\text{к})}$ дифференциалы молярных долей j-го и i-го компонентов связаны друг с другом соотношением

$$dx_j = -\frac{x_j^{(\text{к})}}{1-x_i^{(\text{к})}}\,dx_i, \qquad (17,36)$$

где $j = 1, \ldots, i-1, i+1, \ldots, n-1$.

Система дифференциальных соотношений (17,36) описывает семейство прямых линий, выходящих из вершины симплекса составов, отвечающей i-му компоненту. В случае тройных систем уравнение (17,36) является уравнением семейства секущих, выходящих из вершины концентрационного треугольника A_i.

Неравенства (17,34) с учетом формулы (17,36) принимают следующий вид:

$$\left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_i}\right)^{(\text{к})} - \sum_{j\neq i}^{n-1}\frac{x_j^{(\text{к})}}{1-x_i^{(\text{к})}}\left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_j}\right)^{(\text{к})} > 0 \text{ — верхняя критическая точка,}$$
$$\left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_i}\right)^{(\text{к})} - \sum_{j\neq i}^{n-1}\frac{x_j^{(\text{к})}}{1-x_i^{(\text{к})}}\left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial x_j}\right)^{(\text{к})} < 0 \text{ — нижняя критическая точка.} \qquad (17,37)$$

Из неравенств (17,35) и (17,37) следует, что тип критической точки в отношении концентрации i-го компонента, определяемый неравенствами (17,35), может не совпадать с типом критической точки, определяемым неравенствами (17,37). Неравенства (17,35) более просты в математическом отношении, чем неравенства (17,37), но неравенства (17,37) имеют преимущество в выборе более удобного в практическом отношении способа изменения состава.

Вопрос о типах критических точек в отношении концентрации одного из компонентов рассмотрим более детально для трехкомпонентных систем.

В случае тройных систем тип критической точки можно связать со знаком второй производной в критической точке $\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)_{P,\,T}^{(\text{к})}$, взятой при условии сосуществования двух фаз, т. е. по изотермо-изобарической кривой составов сосуществования фаз.

Как видно из рис. 17.2, для верхней критической точки K_2 в отношении концентрации второго компонента указанная производная отрицательна, а для нижней критической точки K_1 — положительна.

Таким образом, имеем

$$\begin{aligned}\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)_{P,\,T}^{(\text{к})} &< 0 \text{ — верхняя критическая точка,}\\ \left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)_{P,\,T}^{(\text{к})} &> 0 \text{ — нижняя критическая точка.}\end{aligned} \qquad (17,38)$$

Выясним, от каких факторов зависит знак второй производной. Для этого необходимо найти для нее количественное выражение.

При изотермо-изобарических условиях тройная двухфазная система имеет одну степень свободы. В качестве независимой переменной изберем молярную долю первого компонента в первой фазе. Тогда обобщенное дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса можно записать следующим образом:

$$\zeta_{11}^{(1)}\left(x_1^{(2)}-x_1^{(1)}\right)+\zeta_{12}^{(1)}\left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right)+ \\ +\left[\zeta_{12}^{(1)}\left(x_1^{(2)}-x_1^{(1)}\right)+\zeta_{22}^{(1)}\left(x_2^{(2)}-x_2^{(1)}\right)\right]\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T}=0. \qquad (17,39)$$

Все величины, входящие в это уравнение, разложим в ряд Тэйлора в окрестности критической точки по степеням приращения $\Delta x_1^{(1)}=x_1^{(1)}-x_1^{(\text{к})}$, где $x_1^{(\text{к})}$ — значение молярной доли в критической точке.

Разложение для $\zeta_{11}^{(1)}$ имеет вид

$$\zeta_{11}^{(1)}=\zeta_{11}^{(\kappa)}+\zeta_{111}^{(\kappa)}\Delta x_1^{(1)}+\zeta_{112}^{(\kappa)}\Delta x_2^{(1)}+$$
$$+\frac{1}{2}\left[\zeta_{1111}^{(\kappa)}(\Delta x_1^{(1)})^2+2\zeta_{1112}^{(\kappa)}\Delta x_1^{(1)}\Delta x_2^{(1)}+\zeta_{1122}^{(\kappa)}(\Delta x_2^{(1)})^2\right]+\ldots, \quad (17,40)$$

где

$$\zeta_{iklm}^{(\kappa)}=\left(\frac{\partial^4\zeta}{\partial x_i\partial x_\kappa\partial x_l\partial x_m}\right)^{(\kappa)}. \quad (17,41)$$

Подставив в ряд (17,40) разложение для

$$\Delta x_2^{(1)}=k\Delta x_1^{(1)}+\frac{1}{2}\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)_{P,\,T}^{(\kappa)}(\Delta x_1^{(1)})^2+\ldots, \quad (17,42)$$

получим

$$\zeta_{11}^{(1)}=\zeta_{11}^{(\kappa)}+\left(\zeta_{111}^{(\kappa)}+k\zeta_{112}^{(\kappa)}\right)\Delta x_1^{(1)}+$$
$$+\frac{1}{2}\left[\zeta_{1111}^{(\kappa)}+2k\zeta_{1112}^{(\kappa)}+k^2\zeta_{1122}^{(\kappa)}+\zeta_{112}^{(\kappa)}\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)_{P,\,T}^{(\kappa)}\right](\Delta x_1^{(1)})^2. \quad (17,43)$$

Аналогично получим разложения для $\zeta_{12}^{(1)}$ и $\zeta_{22}^{(1)}$

$$\zeta_{12}^{(1)}=\zeta_{12}^{(\kappa)}+\left(\zeta_{112}^{(\kappa)}+k\zeta_{122}^{(\kappa)}\right)\Delta x_1^{(1)}+$$
$$+\frac{1}{2}\left[\zeta_{1112}^{(\kappa)}+2k\zeta_{1122}^{(\kappa)}+k^2\zeta_{1222}^{(\kappa)}+\zeta_{122}^{(\kappa)}\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)_{P,\,T}^{(\kappa)}\right](\Delta x_1^{(1)})^2+\ldots \quad (17,44)$$

$$\zeta_{22}^{(1)}=\zeta_{22}^{(\kappa)}+\left(\zeta_{122}^{(\kappa)}+k\zeta_{222}^{(\kappa)}\right)\Delta x_1^{(1)}+$$
$$+\frac{1}{2}\left[\zeta_{1122}^{(\kappa)}+2k\zeta_{1222}^{(\kappa)}+k^2\zeta_{2222}^{(\kappa)}+\zeta_{222}^{(\kappa)}\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)_{P,\,T}^{(\kappa)}\right](\Delta x_1^{(1)})^2+\ldots \quad (17,45)$$

Теперь напишем разложение для разности $(x_2^{(2)}-x_2^{(1)})$:

$$x_2^{(2)}-x_2^{(1)}=k(\Delta x_1^{(2)}-\Delta x_1^{(1)})+\frac{1}{2}\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)_{P,\,T}^{(\kappa)}\left[(\Delta x_1^{(2)})^2-(\Delta x_1^{(1)})^2\right]+\ldots$$
$$(17,46)$$

Последнее разложение можно упростить благодаря равенствам

$$\Delta x_1^{(2)}-\Delta x_1^{(1)}=x_1^{(2)}-x_1^{(1)},$$
$$(\Delta x_1^{(2)})^2-(\Delta x_1^{(1)})^2=(x_1^{(2)}-x_1^{(1)})(\Delta x_1^{(2)}+\Delta x_1^{(1)}). \quad (17,47)$$

Поэтому выражение (17,46) можно записать следующим образом:

$$x_2^{(2)}-x_2^{(1)}=k(x_1^{(2)}-x_1^{(1)})+$$
$$+\frac{1}{2}\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)_{P,\,T}^{(\kappa)}(x_1^{(2)}-x_1^{(1)})(\Delta x_1^{(2)}+\Delta x_1^{(1)})+\ldots \quad (17,48)$$

Так как $\Delta x_1^{(2)}$ и $\Delta x_1^{(1)}$ имеют разные знаки, то сумма $(\Delta x_1^{(2)} + \Delta x_1^{(1)})$ есть разность отрезков $\overline{\Delta x_1^{(2)}}$ и $\overline{\Delta x_1^{(1)}}$.

Ниже будет показано, что изотермо-изобарическая кривая составов сосуществующих фаз в окрестности критической точки обладает свойством симметричности. Поэтому указанная разность является величиной более высокого порядка малости по сравнению с $\Delta x_1^{(1)}$. Благодаря этому в выражении (17,48) можно ограничиться первым членом разложения при учете величин первого и второго порядка малости.

Наконец, необходимо разложение производной $\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T}$:

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T} = \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к})} + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})} \Delta x_1^{(1)} + \ldots \tag{17,49}$$

После подстановки выражений (17,40), (17,42)—(17,45), (17,48) и (17,49) в дифференциальное уравнение изотермо-изобарической кривой составов (17,39) получим локальное уравнение для окрестности критической точки. При этом уравнение можно сократить на разность $(x_1^{(2)} - x_1^{(1)})$, которая мала, но отлична от нуля.

Тогда уравнение (17,39) принимает вид

$$A_0 + A_1 \Delta x_1^{(1)} + A_2 (\Delta x_1^{(1)})^2 + \ldots = 0, \tag{17,50}$$

где A_0, A_1, A_2, ... — постоянные величины, выраженные через коэффициенты разложения в ряд соответствующих функций. Выражения для A_0 и A_1 имеют вид:

$$A_0 \equiv \zeta_{11}^{(\text{к})} + 2k\zeta_{12}^{(\text{к})} + k^2\zeta_{22}^{(\text{к})} = \left(\frac{\partial}{\partial x_1} + k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^2 \zeta^{(\text{к})}; \tag{17,51}$$

$$A_1 \equiv \zeta_{111}^{(\text{к})} + 3k\zeta_{112}^{(\text{к})} + 3k^2\zeta_{122}^{(\text{к})} + k^3\zeta_{222}^{(\text{к})} + (\zeta_{12}^{(\text{к})} + k\zeta_{22}^{(\text{к})})\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{P,\,T}. \tag{17,52}$$

Выражение (17,50) будет выполняться только в том случае, если все постоянные A_0, A_1, A_2, ... равны нулю.

Приравнивая A_0 и A_1 нулю, с помощью тождеств (17,51) и (17,52) находим

$$k = \frac{-\zeta_{12}^{(\text{к})} \pm \sqrt{(\zeta_{12}^{(\text{к})})^2 - \zeta_{11}^{(\text{к})}\zeta_{22}^{(\text{к})}}}{\zeta_{22}^{(\text{к})}} = -\frac{\zeta_{12}^{(\text{к})}}{\zeta_{22}^{(\text{к})}}, \tag{17,53}$$

что совпадает с формулой (17,21), и

$$\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{P,\,T} = -\frac{\zeta_{111}^{(\text{к})} + 3k\zeta_{112}^{(\text{к})} + 3k^2\zeta_{122}^{(\text{к})} + k^3\zeta_{222}^{(\text{к})}}{\zeta_{12}^{(\text{к})} + k\zeta_{22}^{(\text{к})}}. \tag{17,54}$$

Согласно формулам (17,21) и (17,25), правая часть последнего выражения есть неопределенность $\frac{0}{0}$. После раскрытия неопределенности получим

$$\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)_{P,\,T}^{(\text{к})}=-\frac{\zeta_{1111}^{(\text{к})}+4k\zeta_{1112}^{(\text{к})}+6k^2\zeta_{1122}^{(\text{к})}+4k^3\zeta_{1222}^{(\text{к})}+k^4\zeta_{2222}^{(\text{к})}}{3\left(\zeta_{112}^{(\text{к})}+2k\zeta_{122}^{(\text{к})}+k^2\zeta_{222}^{(\text{к})}\right)}, \quad (17,55)$$

или в символической форме

$$\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)_{P,\,T}^{(\text{к})}=-\frac{\left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^4\zeta^{(\text{к})}}{3\left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^2\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}}. \quad (17,56)$$

Отметим, что с помощью равенства (17,50) можно в принципе вычислить производную любого порядка $\left(\frac{d^nx_2}{dx_1^n}\right)_{P,T}^{(\text{к})}$ для критической точки при условии сосуществования фаз (по кривой составов сосуществующих фаз).

В числителе правой части равенства (17,56) стоит выражение, которое, согласно условию устойчивости критической трехкомпонентной фазы (17,31), положительно. На знак знаменателя критерии устойчивости не накладывают ограничения.

Из формулы (17,56) видно, что вторая производная $\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)_{P,\,T}^{(\text{к})}$ и знаменатель имеют противоположные знаки.

Поэтому критерий типа критической тройной фазы в отношении концентрации второго компонента (17,38) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned}&\left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^2\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}>0 \text{ — верхняя критическая точка,}\\&\left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^2\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}<0 \text{ — нижняя критическая точка.}\end{aligned} \quad (17,57)$$

Простым дифференцированием легко убедиться, что критерии типа критической точки (17,57) эквивалентны условиям:

$$\begin{aligned}&\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)_{P,\,T,\,x_1}^{(\text{к})}>0 \text{ — верхняя критическая точка,}\\&\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)_{P,\,T,\,x_1}^{(\text{к})}<0 \text{ — нижняя критическая точка.}\end{aligned} \quad (17,57а)$$

Формула (17,56) позволяет вскрыть физический смысл условия устойчивости критической фазы (17,31).

Если условие (17,31) выполняется, то $\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)_{P,\,T}^{(\text{к})}$ и $\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)_{P,\,T,\,x_1}^{(\text{к})}$ имеют противоположные знаки. Если же знак неравенства в условии (17,31) изменить на обратный, что будет справедли-

во для неустойчивых состояний критической фазы, то указанные производные будут иметь одинаковые знаки.

В первом случае верхняя критическая точка должна быть расположена на выпуклой части изотермо-изобарической кривой составов относительно оси концентрации x_2, а нижняя критическая точка — на вогнутой части кривой. Во втором (нереализуемом) случае расположение критических точек будет противоположным по отношению к первому случаю. Это было бы возможно, если бы изотермо-изобарическая кривая составов двух сосуществующих фаз в окрестности критической точки была выпукла в сторону гетерогенной области.

Таким образом, *согласно критерию устойчивости* (17,31), *изотермо-изобарическая кривая составов сосуществующих фаз в окрестности критической точки должна быть вогнутой в сторону гетерогенной области.*

Следует отметить, что существование выпуклых в сторону гетерогенной области участков изотермо-изобарических кривых составов, расположенных на конечном расстоянии от критической точки, не противоречит условиям устойчивости и, следовательно, возможно [122, 123]. Этот вопрос будет обсужден ниже.

Типы критических точек в отношении температуры и давления

При возрастании температуры или давления сосуществования двух фаз можно наблюдать два случая: увеличение или уменьшение взаимной растворимости фаз.

Если при возрастании температуры или давления взаимная растворимость сосуществующих фаз увеличивается, то критическую точку называют *верхней критической точкой в отношении температуры или давления.* Если же взаимная растворимость фаз уменьшается при повышении температуры или давления, то критическую точку называют *нижней критической точкой в отношении температуры или давления.*

Верхней критической точке в отношении температуры или давления отвечает наибольшее значение температуры или давления сосуществования фаз. Последние называются *верхней критической температурой и верхним критическим давлением.* Нижней критической точке отвечает наименьшая температура или наименьшее давление сосуществования фаз, которые называются *нижней критической температурой и нижним критическим давлением.*

В случае верхней критической точки при повышении температуры или давления возможен переход через критическую точку из области неустойчивых состояний в область стабильных, а в случае нижней критической точки — переход из области устойчивых состояний в область неустойчивых.

Так как определитель U_{n-1} положителен для стабильных состояний, равен нулю для критических состояний и отрицателен для лабильных состояний, то критерии типов критических точек в отношении температуры и давления можно записать следующим образом:

$$\left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial T}\right)^{(\text{к})}_{P,\, x_1,\, x_2,\, \ldots,\, x_{n-1}} > 0 \text{— верхняя критическая температура,}$$

$$\left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial T}\right)^{(\text{к})}_{P,\, x_1,\, x_2,\, \ldots,\, x_{n-1}} < 0 \text{— нижняя критическая температура;} \tag{17,58}$$

$$\left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial P}\right)^{(\text{к})}_{T,\, x_1,\, x_2,\, \ldots,\, x_{n-1}} > 0 \text{— верхнее критическое давление,}$$

$$\left(\frac{\partial U_{n-1}}{\partial P}\right)^{(\text{к})}_{T,\, x_1,\, x_2,\, \ldots,\, x_{n-1}} < 0 \text{— нижнее критическое давление.} \tag{17,59}$$

Записанные критерии типов критических точек в отношении температуры и давления имеют общий характер и поэтому справедливы для любой n-компонентной системы, способной образовывать критическую фазу.

Следует отметить, что неравенства (17,58) и (17,59) не являются единственно возможным определением типов критических точек в отношении температуры и давления, поскольку возможно множество способов наложения связей (17,33) на параметры состояния. В этом отношении существует известного рода условность в определении типов критических точек.

Рассмотрим более подробно вопрос о типах критических точек в отношении температуры и давления для тройных систем.

В случае тройных систем при изобарических условиях температура сосуществования двух фаз может быть изображена поверхностью. Дифференциальным уравнением таких поверхностей является

$$\left[\eta^{(2)} - \eta^{(1)} - \sum_{i=1}^{n-1} (x_i^{(2)} - x_i^{(1)}) \left(\frac{\partial \eta}{\partial x_i}\right)^{(1)}\right] dT + \\ + \left[(x_1^{(2)} - x_1^{(1)})\, \zeta_{11} + (x_2^{(2)} - x_2^{(1)})\, \zeta_{12}^{(1)}\right] dx_1^{(1)} + \\ + \left[(x_1^{(2)} - x_1^{(1)})\, \zeta_{12}^{(1)} + (x_2^{(2)} - x_2^{(1)})\, \zeta_{22}^{(1)}\right] dx_2^{(1)} = 0. \tag{17,60}$$

При закреплении температуры из равенства (17,60) получим уравнение изотермо-изобарической кривой составов. При приближении к критической точке производная $\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T}$ будет стремиться к предельной величине k, характеризующей наклон касательной к изотерме-изобаре в критической точке и выра-

жаемой по формуле (17,21). К этой же величине будет стремиться и тангенс угла наклона нод при приближении составов сосуществующих фаз к составу критической фазы.

Рассмотрим сечение изобарической поверхности температуры сосуществования двух тройных фаз плоскостью, уравнение которой совпадает с уравнением касательной к изотерме-изобаре в критической точке:

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к})}_{P,\,T}=k. \qquad (17,61)$$

Следовательно, рассматриваемая плоскость перпендикулярна к координатной плоскости $x_1^{(1)}-x_2^{(1)}$.

Полученную кривую пересечения изобарической поверхности температуры с указанной плоскостью спроектируем на координатную плоскость $x_1^{(1)}-T$. Уравнение этой проекции получим из равенства (17,60) с помощью уравнения плоскости (17,61):

$$\left[\eta^{(2)}-\eta^{(1)}-\sum_{i=1}^{2}\left(x_i^{(2)}-x_i^{(1)}\right)\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_i}\right)^{(1)}\right]\left(\frac{dT}{dx_1}\right)^{(1)}+$$

$$+\sum_{i=1}^{2}\zeta_{1i}^{(1)}\left(x_i^{(2)}-x_i^{(1)}\right)+k\sum_{i=1}^{2}\zeta_{i2}^{(1)}\left(x_i^{(2)}-x_i^{(1)}\right)=0. \qquad (17,62)$$

С помощью этого уравнения можно исследовать форму кривой пересечения в окрестности критической точки. Для этого можно использовать метод, примененный при анализе формы изотермы-изобары в окрестности критической точки.

Если все величины, входящие в уравнение (17,62), разложить в ряд в окрестности критической точки, приняв за независимую переменную $x_1^{(1)}$, то получим уравнение

$$B_0+B_1\Delta x_1^{(1)}+B_2\left(\Delta x_1^{(1)}\right)^2+\ldots=0, \qquad (17,63)$$

где B_0, B_1, B_2, ... — постоянные величины, выраженные через коэффициенты разложения в ряд величин, входящих в уравнение (17,62).

Для того чтобы удовлетворялось соотношение (17,63), необходимо равенство нулю всех постоянных (B_0, B_1, B_2, ...). Уравнения

$$B_i=0, \qquad (17,64)$$

где $i=0$, 1, 2, ... позволяют в принципе вычислить производные любого порядка от температуры по молярной доле x_1 в критической точке.

Запишем эти уравнения в развернутом виде:

$$B_0\equiv\zeta_{11}^{(\text{к})}+2k\zeta_{12}^{(\text{к})}+k^2\zeta_{22}^{(\text{к})}=0, \qquad (17,65)$$

и, следовательно, справедливо уравнение (17,21);

$$B_1 \equiv -\left\{\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x_1^2}\right)^{(\kappa)} + 2k\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x_1 \partial x_2}\right)^{(\kappa)} + k^2\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x_2^2}\right)^{(\kappa)} + \right.$$

$$\left. + \left[\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x_1 \partial T}\right)^{(\kappa)} + \left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x_2 \partial T}\right)^{(\kappa)}\right]\left(\frac{dT}{dx_1}\right)^{(\kappa)}\right\}\left(\frac{dT}{dx_1}\right)^{(\kappa)} + \zeta_{111}^{(\kappa)} +$$

$$+ 3k\zeta_{112}^{(\kappa)} + 3k^2\zeta_{122}^{(\kappa)} + k^3\zeta_{222}^{(\kappa)} = 0. \qquad (17,66)$$

Если учесть второе уравнение критической фазы (17,26), то из выражения (17,66) получим

$$\left(\frac{dT}{dx_1}\right)^{(\kappa)}_{P,\ \frac{dx_2}{dx_1}=k} = 0. \qquad (17,67)$$

Как известно, тройная критическая фаза имеет две степени свободы. Поэтому при изобарических условиях состояния критической фазы могут быть изображены кривой, расположенной на поверхности температуры сосуществования двух тройных фаз. Согласно равенству (17,67), эта кривая является геометрическим местом точек экстремумов температуры на кривых, полученных путем пересечения поверхности температуры плоскостью, уравнением которой является (17,61).

Иначе говоря, *изобарическая кривая является кривой неполных экстремумов на поверхности температуры сосуществования двух фаз тройной системы.*

Для B_2 уравнение (17,64) в развернутом виде можно представить как

$$B_2 \equiv -\frac{3}{2}\left[\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x_1^2}\right)^{(\kappa)} + 2k\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x_1 \partial x_2}\right)^{(\kappa)} + k^2\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x_2^2}\right)^{(\kappa)}\right]\left(\frac{d^2T}{dx_1^2}\right)^{(\kappa)} +$$

$$+ \frac{1}{2}\left[\zeta_{1111}^{(\kappa)} + 4k\zeta_{1112}^{(\kappa)} + 6k^2\zeta_{1122}^{(\kappa)} + 4k^3\zeta_{1222}^{(\kappa)} + k^4\zeta_{2222}^{(\kappa)}\right] = 0, \qquad (17,68)$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{d^2T}{dx_1^2}\right)^{(\kappa)}_{P,\ \frac{dx_2}{dx_1}=k} = \frac{\zeta_{1111}^{(\kappa)} + 4k\zeta_{1112}^{(\kappa)} + 6k^2\zeta_{1122}^{(\kappa)} + 4k^3\zeta_{1222}^{(\kappa)} + k^4\zeta_{2222}^{(\kappa)}}{3\left[\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x_1^2}\right)^{(\kappa)} + 2k\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x_1 \partial x_2}\right)^{(\kappa)} + k^2\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x_2^2}\right)^{(\kappa)}\right]}, \qquad (17,69)$$

или в символической форме

$$\left(\frac{d^2T}{dx_1^2}\right)^{(\kappa)}_{P,\ \frac{dx_2}{dx_1}=k} = \frac{\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^4 \zeta^{(\kappa)}}{3\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^2 \eta^{(\kappa)}}. \qquad (17,70)$$

Согласно условию устойчивости критической фазы (17,31), числитель в формуле (17,70) положителен.

Поэтому знак производной $\left(\frac{d^2T}{dx_1^2}\right)^{(\kappa)}_{P,\ \frac{dx_2}{dx_1}=k}$ совпадает со знаком знаменателя.

Если система имеет верхние критические точки в отношении температуры, то в критических точках на кривых, полученных пересечением поверхности температуры плоскостями, уравнениями которых является (17,61), имеются максимумы, а в случае нижних критических точек — минимумы.

Поэтому справедливо

$$\left(\frac{d^2T}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{P,\ \frac{dx_2}{dx_1}=k} < 0 \text{ — верхняя критическая температура,}$$
$$\left(\frac{d^2T}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})}_{P,\ \frac{dx_2}{dx_1}=k} > 0 \text{ — нижняя критическая температура,} \qquad (17,71)$$

что эквивалентно, согласно уравнению (17,70), следующим неравенствам:

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\,\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^2 \eta^{(\text{к})} < 0 \text{ — верхняя критическая температура,}$$
$$\left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\,\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^2 \eta^{(\text{к})} > 0 \text{ — нижняя критическая температура.} \qquad (17,72)$$

Простым дифференцированием определителя U_2 по температуре можно показать, что из неравенств (17,58) вытекают неравенства (17,72).

Таким образом, критерии типов критических точек в отношении температуры (17,58), (17,71) и (17,72) эквивалентны друг другу и, следовательно, выражают одно и то же свойство тройной критической фазы.

Аналогичным путем можно исследовать свойства изотермической поверхности давления сосуществования двух трехкомпонентных фаз в окрестности критической точки. Для этого необходимо в обобщенном дифференциальном уравнении Ван-дер-Ваальса положить постоянной температуру и, взяв в качестве независимой переменной x_1, разложить в ряд входящие в уравнение величины.

Тогда получим

$$C_0 + C_1\Delta x_1^{(1)} + C_2(\Delta x_1^{(1)})^2 + \ldots = 0. \qquad (17,73)$$

Отсюда получим набор уравнений

$$C_i = 0, \qquad (17,74)$$

где $i = 0, 1, 2, \ldots$

Из уравнения $C_1 = 0$ следует

$$\left(\frac{dP}{dx_1}\right)^{(\text{к})}_{T,\ \frac{dx_2}{dx_1}=k} = 0. \qquad (17,75)$$

Таким образом, *изотермическая критическая кривая является геометрическим местом точек неполных экстремумов давления.*

Из уравнения $C_3 = 0$ находим

$$\left(\frac{d^2P}{dx_1^2}\right)^{(к)}_{T,\ \frac{dx_2}{dx_1}=k} = -\frac{\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^4 \zeta^{(к)}}{3\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^2 V^{(к)}}, \qquad (17{,}76)$$

где $V^{(к)}$ — молярный объем критической фазы.

Очевидно, что справедливы следующие неравенства:

$$\left(\frac{d^2P}{dx_1^2}\right)^{(к)}_{T,\ \frac{dx_2}{dx_1}=k} < 0 \text{ — верхнее критическое давление,}$$

$$\left(\frac{d^2P}{dx_1^2}\right)^{(к)}_{T,\ \frac{dx_2}{dx_1}=k} > 0 \text{ — нижнее критическое давление.} \qquad (17{,}77)$$

Отсюда, согласно выражениям (17,31) и (17,76), вытекают неравенства

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^2 V^{(к)} > 0 \text{ — верхнее критическое давление,}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^2 V^{(к)} < 0 \text{ — нижнее критическое давление.} \qquad (17{,}78)$$

Эти неравенства можно также получить путем дифференцирования U_2 по давлению и подстановки результатов в неравенства (17,59). Таким образом, неравенства (17,59), (17,77) и (17,78) эквивалентны.

Как показано в работе [124], выведенные уравнения (17,69) и (17,76) и неравенства (17,72) и (17,78) являются обобщением уравнений

$$\left(\frac{d^2T}{dx^2}\right)^{(к)}_P = \frac{\left(\frac{\partial^4\zeta}{\partial x^4}\right)^{(к)}}{3\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x^2}\right)^{(к)}}, \qquad (17{,}79)$$

$$\left(\frac{d^2P}{dx^2}\right)^{(к)}_T = -\frac{\left(\frac{\partial^4\zeta}{\partial x^4}\right)^{(к)}}{3\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)^{(к)}} \qquad (17{,}80)$$

и критериев типов критических точек в отношении температуры и давления для бинарных систем:

$$\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x^2}\right)^{(к)} < 0 \text{ — верхняя критическая температура,}$$

$$\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial x^2}\right)^{(к)} > 0 \text{ — нижняя критическая температура,} \qquad (17{,}81)$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)^{(к)} > 0 \text{ — верхнее критическое давление,}$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right)^{(к)} < 0 \text{ — нижнее критическое давление.} \qquad (17{,}82)$$

Действительно, для бинарных систем $k=0$, и поэтому уравнения (17,69) и (17,76) переходят в (17,79) и (17,80), а неравенства (17,72) и (17,78)—в (17,81) и (17,82).

Следует подчеркнуть, что, согласно неравенствам (17,58) и (17,59), тип критической точки в отношении температуры определяется при условии постоянства давления, а тип критической точки в отношении давления — при условии постоянства температуры. Иногда в термин «тип критической точки» вкладывается иной смысл, связанный с исторически сложившимся методом исследования критических явлений в системах жидкость — пар.

Как известно, критические явления первоначально наблюдались и исследовались в однокомпонентных системах. Двухфазная однокомпонентная система обладает одной степенью свободы, и поэтому с изменением температуры неизбежно изменяется и давление. В однокомпонентных системах жидкость — пар давление и температура одновременно возрастают вплоть до критической точки, так что здесь всегда имеется «верхняя» критическая температура и «верхнее» критическое давление.

Иначе обстоит дело в бинарных системах: здесь можно исследовать двухфазное равновесие при постоянстве давления или температуры. Однако первые исследования критических явлений в системах раствор — пар проводились тем же способом, что и в однокомпонентных системах, т. е. нагреванием двухфазной системы в запаянной трубке до исчезновения мениска [125]. В этих опытах закрепленными являются брутто-состав гетерогенной смеси и ее объем, давление же и температура непрерывно меняются.

В результате большого числа работ было обнаружено, что в бинарных системах жидкость — пар, как и в случае чистых веществ, исчезновение мениска наблюдается всегда при повышении температуры. Отсюда был сделан вывод о том, что в системах жидкость — пар возможна только верхняя критическая температура. Нижняя критическая температура считалась специфической особенностью жидкостей [126].

Легко показать, что такая точка зрения неверна, если термин «тип критической точки» понимать в соответствии с неравенствами (17,58) и (17,59). В частности, легко можно убедиться в том, что определенная по методу исчезновения мениска «верхняя» критическая температура может оказаться нижней критической температурой в соответствии с неравенствами (17,58).

На рис. 17.3 изображены три изобарические кривые равновесия жидкость — пар в бинарной системе А—В, соответствующие значениям давления $P_R < P_M < P_K$. Эти значения давления соответствуют в свою очередь трем последовательно увеличивающимся значениям температуры $T_R < T_M < T_K$ в опыте

по определению критической температуры смеси состава $x^{(к)}$ в запаянной трубке. При $T=T_R$ сосуществуют фазы R и Q. Если повысить температуру до T_M, сосуществующими фазами будут уже фазы M и N. Повышая температуру таким образом, можно достичь критической точки K. Как видно из рис. 17.3, критическая точка K является действительно «верхней» критической точкой на кривой сосуществования $RMKNQ$, но в то же время ясно, что она является нижней критической точкой в соответствии с неравенствами (17,58).

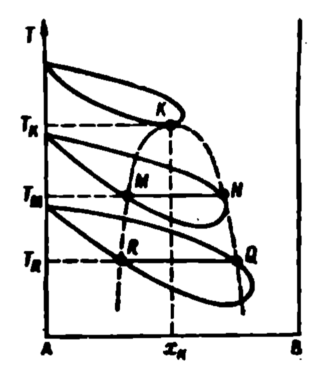


Рис. 17.3

В случае равновесия жидкость — жидкость давление очень слабо влияет на составы сосуществующих фаз, и диаграммы, подобные изображенной на рис. 17.3, в большинстве случаев совпадают с изобарическими диаграммами. Это обстоятельство способствовало тому, что критические точки систем жидкость — жидкость интерпретировались с самого начала в соответствии с неравенствами (17,58) и (17,59). По-видимому, это же обстоятельство явилось причиной того, что нижние критические точки в отношении температуры были открыты именно в системах жидкость — жидкость.

Таким образом, в понятиях о типах критических точек в применении к системам жидкость—пар и жидкость—жидкость фактически не было единообразия. Унификация этих понятий возможна на основе неравенств (17,58) и (17,59), которые следует рассматривать как строгое определение понятий типа критических точек в отношении давления и температуры.

Выведенное из опыта утверждение о невозможности существования нижней критической температуры в бинарных системах жидкость—пар является, как было показано, ошибочным в силу неправильной интерпретации понятия типа критической точки.

При правильной интерпретации это утверждение должно быть сформулировано следующим образом:

не существует систем жидкость—пар с нижней критической температурой и нижним критическим давлением.

Действительно, если бы система А—В (рис. 17.3) обладала нижним критическим давлением, то с повышением температуры и давления разница в составе сосуществующих фаз увеличилась бы и критической точки не наблюдалось. Систем с нижним критическим давлением и нижней критической температурой никто никогда не наблюдал ни среди систем жидкость—пар, ни среди систем жидкость—жидкость.

Наконец, следует отметить, что термин «тип критической точки в отношении температуры (давления)», определяемый в соответствии с неравенствами (17,58) и (17,59), не имеет смысла для однокомпонентной системы. Можно условно считать, что в однокомпонентных системах наблюдается всегда верхняя критическая точка. При такой интерпретации нет ничего удивительного в том, что прибавление бесконечно малого количества вещества В к чистому веществу А (рис. 17.3) может скачком изменить тип критической точки на противоположный.

§ 3. Псевдобинарные критические фазы трехкомпонентных систем

Вообще говоря, критическая точка K на изотермо-изобарической кривой составов двух трехкомпонентных фаз не совпадает с точкой экстремума M молярной доли одного из компонентов (см. рис. 17.1). Однако экспериментально было установлено, что имеются системы, у которых при некоторых температурах критическая точка совпадает с точкой экстремума молярной доли одного из компонентов [127].

Рассмотрим некоторые общие свойства критической тройной фазы, в которой молярная доля одного из компонентов имеет экстремальное значение [115].

Предположим, что критическая точка на изотерме-изобаре сосуществования двух трехкомпонентных фаз совпадает с точкой экстремума молярной доли второго компонента. Тогда в критической точке должно выполняться условие

$$k = \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к})}_{P,\ T} = 0. \qquad (17,83)$$

Поэтому для того чтобы применить ранее полученные выражения для тройной критической точки к рассматриваемому случаю, необходимо учесть условие (17,83).

Первоначально рассмотрим, какой вид примут уравнения критической фазы (17,23) и (17,26).

Из уравнения (17,23) при условии (17,83), полагая, что вторая производная $\zeta_{12}^{(\text{к})}$ имеет конечное значение, получим

$$\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x_1^2}\right)^{(\text{к})} = 0. \qquad (17,84)$$

Из второго уравнения критической фазы (17,26) следует

$$\left(\frac{\partial^3\zeta}{\partial x_1^3}\right)^{(\text{к})} = 0. \qquad (17,85)$$

Но, как известно, такие же уравнения имеет двухкомпонентная критическая фаза. Следовательно, критическая фаза тройной системы, удовлетворяющая условию (17,83), с термодинамической точки зрения подобна критической фазе двух-

компонентной системы. Она подчиняется тем же уравнениям, что и бинарная критическая фаза.

Такие тройные критические фазы были названы *псевдобинарными критическими фазами* [116].

Условие устойчивости псевдобинарной критической фазы тройной системы имеет тот же вид, что и условие устойчивости бинарной критической фазы. Действительно, согласно формулам (17,31) и (17,83), справедливо

$$\left(\frac{\partial^4 \zeta}{\partial x_1^4}\right)^{(\kappa)} \geqslant 0. \qquad (17,86)$$

Неравенства (17,55), определяющие тип критической точки в отношении концентрации второго компонента, для псевдобинарной критической фазы принимают вид

$$\begin{aligned} &\zeta_{112}^{(\kappa)} > 0 \text{ — верхняя критическая точка,} \\ &\zeta_{112}^{(\kappa)} < 0 \text{ — нижняя критическая точка.} \end{aligned} \qquad (17,87)$$

Неравенства (17,77) и (17,78), определяющие тип критической точки в отношении температуры и давления, в случае псевдобинарной критической фазы переходят в неравенства (17,81) и (17,82), справедливые для бинарных систем.

§ 4. О форме изотермо-изобарической кривой составов в окрестности критической точки

Анализ формы кривых сосуществования в окрестности критической точки занимает одно из центральных мест в теории критических явлений в бинарных системах.

При переходе к тройным системам наибольший интерес представляет рассмотрение изотермо-изобарической кривой составов сосуществующих фаз. Обсуждению этого вопроса на материале работ [114, 118] посвящен настоящий параграф.

Как известно, дифференциальное уравнение семейства изотерм-изобар имеет вид

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T} = -\frac{\zeta_{11}^{(1)}\left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right) + \zeta_{12}^{(1)}\left(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}\right)}{\zeta_{12}^{(1)}\left(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}\right) + \zeta_{22}^{(1)}\left(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}\right)}. \qquad (17,88)$$

Если ввести в рассмотрение величину

$$t \equiv \frac{x_2^{(2)} - x_2^{(1)}}{x_1^{(2)} - x_1^{(1)}}, \qquad (17,89)$$

то уравнение изотермы-изобары можно записать следующим образом:

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T} = -\frac{\zeta_{11}^{(1)} + t\zeta_{12}^{(1)}}{\zeta_{12}^{(1)} + t\zeta_{22}^{(1)}}. \qquad (17,90)$$

Величина t является тангенсом угла наклона ноды, соединяющей фигуративные точки составов сосуществующих фаз на концентрационной диаграмме (рис. 17.1).

Рассмотрим следующие три вопроса: 1) симметричность кривой сосуществования в окрестности критической точки, 1) расположение нод в окрестности критической точки, 3) кривизна кривой сосуществования в критической точке.

Симметричность изотермы-изобары в окрестности критической точки

На диаграммах сосуществования фаз в координатах температура—состав или давление—состав в случае бинарных систем ноды располагаются параллельно друг другу, поскольку температура и давление в сосуществующих фазах имеют одинаковые значения. Поэтому симметричность кривых сосуществования бинарных фаз в окрестности критической точки представляется здесь очевидным фактом, вытекающим из принципа тождественности сосуществующих фаз в критической точке и условия равновесия.

Этот факт сохраняет свою очевидность и при рассмотрении аналогичных диаграмм тройных систем. Здесь ноды расположены в плоскостях, параллельных координатной плоскости составов. Иначе обстоит дело в случае концентрационных диаграмм сосуществования фаз.

На концентрационных диаграммах тройных систем, как правило, ноды располагаются под некоторым углом друг к другу и даже имеют тенденцию в ряде случаев пересекаться в одной точке (правило Тарасенкова) [128, 129]. Очевидно, что если эта тенденция имеет место и в окрестности критической точки, то кривая сосуществования является в этой окрестности несимметричной. Поэтому в случае концентрационной диаграммы предположение о симметричности кривой сосуществования фаз в окрестности критической точки требует специального рассмотрения.

Для доказательства симметричности изотермы-изобары в окрестности критической точки обратимся к условиям равновесия между двумя тройными фазами, записанными на основании выражения (8,20) в следующей форме:

$$\left.\begin{aligned} d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)^{(1)} &= d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_1}\right)^{(2)}, \\ d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_2}\right)^{(1)} &= d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_2}\right)^{(2)}. \end{aligned}\right\} \qquad (17,91)$$

При изотермо-изобарических условиях эти неравенства можно раскрыть следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} \zeta_{11}^{(1)}dx_1^{(1)} + \zeta_{12}^{(1)}dx_2^{(1)} &= \zeta_{11}^{(2)}dx_1^{(2)} + \zeta_{12}^{(2)}dx_2^{(2)}, \\ \zeta_{12}^{(1)}dx_1^{(1)} + \zeta_{22}^{(1)}dx_2^{(1)} &= \zeta_{12}^{(2)}dx_1^{(2)} + \zeta_{22}^{(2)}dx_2^{(2)}. \end{aligned}\right\} \qquad (17,92)$$

Отсюда можно получить систему линейных однородных уравнений относительно производных $\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}}$ и $\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(1)}}$:

$$\left.\begin{aligned}\zeta_{11}^{(2)}\cdot\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}}+\zeta_{12}^{(2)}\cdot\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(1)}}&=\zeta_{11}^{(1)}+\zeta_{12}^{(1)}\cdot\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}},\\ \zeta_{12}^{(2)}\cdot\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}}+\zeta_{22}^{(2)}\cdot\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(1)}}&=\zeta_{12}^{(1)}+\zeta_{22}^{(1)}\cdot\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}.\end{aligned}\right\}\qquad(17{,}93)$$

Решая систему (17,93) относительно $\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}}$, получим

$$\left(\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T}=\frac{\begin{vmatrix}\zeta_{11}^{(1)} & \zeta_{12}^{(2)}\\ \zeta_{12}^{(1)} & \zeta_{22}^{(2)}\end{vmatrix}}{\begin{vmatrix}\zeta_{11}^{(2)} & \zeta_{12}^{(2)}\\ \zeta_{12}^{(2)} & \zeta_{22}^{(2)}\end{vmatrix}}+\frac{\begin{vmatrix}\zeta_{12}^{(1)} & \zeta_{12}^{(2)}\\ \zeta_{22}^{(1)} & \zeta_{22}^{(2)}\end{vmatrix}}{\begin{vmatrix}\zeta_{11}^{(2)} & \zeta_{12}^{(2)}\\ \zeta_{12}^{(2)} & \zeta_{22}^{(2)}\end{vmatrix}}\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T}.\qquad(17{,}94)$$

Проследим теперь, как будет изменяться правая часть выражения (17,94) при переходе к критической точке, когда выполняется условие

$$\zeta_{ik}^{(j)}\to\zeta_{ik}^{(\text{к})},\qquad(17{,}95)$$

где верхний индекс „к" указывает на принадлежность величины ζ_{ik} к критической фазе.

Абсолютная величина первого слагаемого правой части выражения (17,94) стремится к единице, поскольку определители, стоящие в числителе и знаменателе этого слагаемого, становятся тождественными в критической точке.

Множитель при $\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T}$ во втором слагаемом правой части (17,94) становится неопределенным в критической точке. Однако если числитель этого множителя равен нулю тождественно (как определитель с двумя одинаковыми столбцами), то знаменатель обращается в нуль в силу уравнения критической фазы (4,34). Поэтому при раскрытии этой неопределенности получим нуль.

Из сказанного следует, что вблизи от критической точки первое слагаемое правой части равенства (17,94) значительно превосходит по абсолютной величине второе слагаемое, а поэтому и знак всей правой части определяется целиком знаком первого слагаемого.

Поскольку вблизи от критической точки молярные доли в сосуществующих фазах при движении к критической точке изменяются в противоположных направлениях, должно выполняться условие

$$\left(\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T}<0.\qquad(17{,}96)$$

Поэтому первое слагаемое правой части выражения (17,94) (точнее, его числитель, так как знаменатель положителен по условиям устойчивости) является в окрестности критической точки отрицательной величиной.

Таким образом, приходим к выражению

$$\left(\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T}^{(\text{к})} = -1. \tag{17,97}$$

Аналогичным путем можно получить равенство

$$\left(\frac{dx_2^{(2)}}{dx_2^{(1)}}\right)^{(\text{к})} = -1. \tag{17,98}$$

Полученные выражения (17,97) и (17,98) указывают на симметричность изотермо-изобарической кривой составов сосуществующих тройных фаз в окрестности критической точки.

Таким образом, *в окрестности критической точки свойством симметричности обладают не только кривые температура—состав и давление—состав, но и кривая составов сосуществующих фаз.*

Условия (17,97) и (17,98) играют важную роль в термодинамической теории критических явлений в тройных системах. Некоторые выводы, вытекающие из условий (17,97) и (17,98), будут изложены ниже.

Расположение нод в окрестности критической точки

При приближении к критической точке величина тангенса угла наклона ноды на изотермо-изобарической диаграмме сосуществования фаз стремится к определенному пределу, величина которого равна угловому коэффициенту касательной к изотерме-изобаре в критической точке, т. е.

$$\lim_{x_1^{(1)} \to x_1^{(\text{к})}} t = \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{P,\,T}^{(\text{к})} = k. \tag{17,99}$$

Для того чтобы ответить на вопрос, как будут располагаться ноды в окрестности критической точки, необходимо обратиться к исследованию производной $\left(\frac{dt}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T}$.

Дифференцируя левую и правую части выражения (17,89) по $x_1^{(1)}$ вдоль кривой сосуществования, получим

$$\left(\frac{dt}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T} = \frac{\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(1)}} - \frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}} - t\left(\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}} - 1\right)}{x_1^{(2)} - x_1^{(1)}}. \tag{17,100}$$

Знаменатель правой части последнего выражения обращается в критической точке в нуль. Если использовать условия симметричности изотермы-изобары (17,97) и (17,98), то легко заметить, что числитель правой части выражения (17,100) также стремится к нулю при приближении к критической точке. Поэтому все выражение становится неопределенным в критической точке.

Чтобы раскрыть эту неопределенность, продифференцируем числитель и знаменатель правой части выражения (17,100) по $x_1^{(1)}$ вдоль кривой сосуществования (согласно правилу Лопиталя). Переходя затем к пределу в критической точке с учетом условий симметричности изотермы-изобары, придем к следующему выражению:

$$\left(\frac{dt}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T}^{(\text{к})} = -\frac{1}{4}\left\{\left[\frac{d^2x_2^{(2)}}{d\left(x_1^{(1)}\right)^2}\right]^{(\text{к})} - \left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})} - k\left[\frac{d^2x_1^{(2)}}{d\left(x_1^{(1)}\right)^2}\right]^{(\text{к})}\right\}. \tag{17,101}$$

Теперь используем очевидное равенство

$$\frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(1)}} = \frac{dx_2^{(2)}}{dx_1^{(2)}}\cdot\frac{dx_1^{(2)}}{dx_1^{(1)}}. \tag{17,102}$$

Продифференцируем его по $x_1^{(1)}$ и перейдем к пределу в критической точке, учитывая условия симметричности (17,97) и (17,98). В результате получим

$$\left[\frac{d^2x_2^{(2)}}{d\left(x_1^{(1)}\right)^2}\right]^{(\text{к})} = \left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)^{(\text{к})} + k\left[\frac{d^2x_1^{(2)}}{d\left(x_1^{(1)}\right)^2}\right]^{(\text{к})}. \tag{17,103}$$

Из сравнения выражений (17,101) и (17,103) следует, что производная, стоящая в левой части формулы (17,101), равна нулю:

$$\left(\frac{dt}{dx_1^{(1)}}\right)_{P,\,T}^{(\text{к})} = 0, \tag{17,104}$$

т. е. в окрестности критической точки наклон нод не изменяется.

Условие (17,104), являющееся прямым следствием условий симметричности (17,97) и (17,98), означает, что *в окрестности критической точки ноды располагаются параллельно друг другу.*

Следовательно, наблюдающаяся у целого ряда систем тенденция к пересечению нод в одной точке не может иметь места в непосредственной близости от критической точки.

Кривизна изотермы-изобары в критической точке

Для вычисления кривизны изотермо-изобарической кривой составов в критической точке необходимо иметь уравнение для второй производной молярной доли x_2 по x_1. Такое урав-

нение (17,56) было выведено ранее путем преобразования обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса в локальное уравнение для окрестности критической точки на изотерме-изобаре. Но возможен и другой путь.

Для того чтобы получить выражение для второй производной от x_2 по x_1 на кривой сосуществования в критической точке, нужно продифференцировать по $x_1^{(1)}$ левую и правую части уравнения (17,88), затем, освобождаясь от неопределенности, еще раз продифференцировать по $x_1^{(1)}$ числитель и знаменатель правой части полученного выражения и перейти к пределу в критической точке, используя условия (17,97), (17,98), (17,99) и (17,104). В результате придем к формуле (17,56).

Выражение, стоящее в числителе правой части уравнения (17,56), согласно условию устойчивости критической фазы (17,31), положительно. Выражение, стоящее в знаменателе правой части уравнения (17,56), конечно и отлично от нуля. Знак этого выражения определяет тип критической точки в отношении концентрации второго компонента. Из опыта, хорошо известно, что величина k, вообще говоря, конечна и отлична от нуля.

Поэтому можно утверждать, что *кривизна изотермо-изобарической кривой сосуществования двух фаз тройной системы имеет в критической точке, вообще говоря, конечное и отличное от нуля значение.*

Аналогичное утверждение может быть сформулировано и для других кривых сосуществования, лежащих в различных сечениях изобарической или изотермической поверхностей сосуществования двух фаз тройной системы.

Следует отметить, что вывод об отличности от нуля кривизны кривых сосуществования в критической точке не может быть получен так просто в теории бинарных систем.

В случае бинарных систем в выражения для вторых производных от температуры и давления по молярной доле x (17,79) и (17,80) входит величина $\left(\frac{\partial^4\zeta}{\partial x^4}\right)^{(\text{к})}_{P,\,T}$, которая, согласно условиям устойчивости критической фазы, может принимать либо положительное, либо нулевое значение. Поэтому исследование формул (17,79) и (17,80) в критической точке на кривых сосуществования еще не дает уверенности в том, что кривизна этих кривых отлична от нуля в критической точке. Для доказательства отличности от нуля кривизны кривых сосуществования в критической точке в теории бинарных систем привлекаются дополнительные аргументы, например данные о скачках теплоемкости [130].

В случае тройных систем утверждение об отличности от нуля кривизны кривых сосуществования в критической точке является лишь следствием условий устойчивости критической

фазы. Поскольку величины скачков теплоемкости и других вторых производных термодинамического потенциала при пересечении кривой сосуществования в критической точке непосредственно связаны с величиной кривизны кривой сосуществования в критической точке [131], то можно утверждать, что эти величины скачков имеют в случае тройных систем, вообще говоря, конечные и отличные от нуля значения.

Таким образом, вывод о конечности величин скачков вторых производных термодинамического потенциала при пересечении кривой сосуществования в критической точке является в случае трехкомпонентных систем выводом, вытекающим из термодинамической теории.

§ 5. О форме спинодали в окрестности критической точки

В термодинамической теории критических явления в бинарных системах важное место занимает исследование формы спинодали в критической точке.

Изучение формы спинодали, независимо от исследования бинодали, позволяет вывести термодинамические неравенства, определяющие тип критической точки бинарной системы, а сравнение кривизны бинодали и спинодали в критической точке приводит к практически важным количественным выводам о соотношении размеров метастабильной и лабильной областей в окрестности критической точки [124].

В настоящем параграфе эти вопросы рассмотрены для трехкомпонентных систем на материале работ [114, 119].

Спинодалью называется геометрическое место на диаграмме состояния системы, разделяющее области метастабильных и лабильных состояний. Иначе говоря, спинодаль является границей устойчивости относительно бесконечно малых изменений.

Ранее было показано, что критическое состояние принадлежит границе устойчивости. Первое уравнение критической фазы (4,34) является уравнением границы устойчивости (спинодали) относительно непрерывных изменений состояния, выраженных в переменных P, T, x_1, x_2, ..., x_{n-1}.

В случае трехкомпонентных систем уравнение, описывающее границу устойчивости относительно непрерывных изменений, имеет вид:

$$U_2 \equiv \begin{vmatrix} \zeta_{11} & \zeta_{12} \\ \zeta_{12} & \zeta_{22} \end{vmatrix} = 0. \qquad (17{,}105)$$

Уравнение (17,105) снижает число степеней свободы тройной однофазной системы до трех. Если к этому уравнению добавить условия постоянства давления и температуры или любые другие два условия, дающие связь между параметрами состояния, то число степеней свободы будет равно единице.

В этом случае спинодаль будет изображаться кривой на диаграмме состояния.

Рассмотрим вопрос относительно формы изотермо-изобарической, изотермической и изобарической кривых, являющихся границами устойчивости в окрестности критической точки.

Форма изотермо-изобарической кривой, являющейся границей устойчивости в окрестности критической точки

При постоянстве давления и температуры спинодаль изображается кривой, расположенной в плоскости составов x_1—x_2. На рис. 17.4 сплошной линией изображена бинодаль, а пунктирной линией — спинодаль.

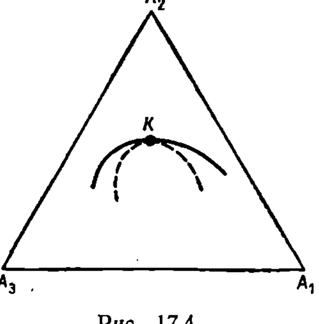


Рис. 17.4

Дифференциальное уравнение семейства спинодалей можно получить дифференцированием U_2 в выражении (17,105) при постоянстве давления и температуры:

$$\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)_{P,\,T,\,x_2} dx_1 + \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)_{P,\,T,\,x_1} dx_2 = 0, \qquad (17,106)$$

Отсюда

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{S,\,P,\,T} = -\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)_{P,\,T,\,x_2}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)_{P,\,T,\,x_1}}. \qquad (17,107)$$

Индекс S при производной от x_2 по x_1 указывает на то, что дифференцирование проводится вдоль спинодали (границы устойчивости относительно непрерывных изменений). Эта производная отлична от ранее встречавшейся производной $\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{P,\,T}$, которая берется вдоль бинодали (границы устойчивости относительно прерывных изменений).

В критической точке производная (17,107) принимает значение

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(к)}_{S,\,P,\,T} = -\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(к)}_{P,\,T,\,x_2}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(к)}_{P,\,T,\,x_1}}. \qquad (17,108)$$

Для преобразования последнего выражения используем второе уравнение критической фазы:

$$V_2^{(к)} \equiv \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(к)} & \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(к)} \\ \zeta_{12}^{(к)} & \zeta_{22}^{(к)} \end{vmatrix} = 0. \qquad (17,109)$$

Тогда получим

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(к)}_{S,\,P,\,T} = -\frac{\zeta^{(к)}_{12}}{\zeta^{(к)}_{22}}. \qquad (17{,}110)$$

Сравнение формул (17,110) и (17,21) дает

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(к)}_{S,\,P,\,T} = \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(к)}_{P,\,T} = k. \qquad (17{,}111)$$

На основании последнего равенства можно сделать вывод: *бинодаль и спинодаль имеют в критической точке общую касательную и, следовательно, касаются друг друга.*

Для того чтобы исследовать форму изотермо-изобарической кривой, являющейся границей устойчивости в критической точке, необходимо найти выражение для второй производной от x_2 по x_1 на этой кривой.

Дифференцируя левую и правую части формулы (17,107) по x_1 вдоль спинодали, получим (нижние индексы при частных производных U_2 для краткости опустим)

$$\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)_{S,\,P,\,T} = -\frac{\dfrac{\partial^2 U_2}{\partial x_1^2} + 2\dfrac{\partial^2 U_2}{\partial x_1\,\partial x_2}\left(\dfrac{dx_2}{dx_1}\right)_{S,\,P,\,T} + \dfrac{\partial^2 U_2}{\partial x_2^2}\left(\dfrac{dx_2}{dx_1}\right)^2_{S,\,P,\,T}}{\dfrac{\partial U_2}{\partial x_2}}. \qquad (17{,}112)$$

Уравнение (17,112) определяет кривизну спинодали в любой ее точке.

Для того чтобы найти выражение для второй производной от x_2 по x_1 на спинодали в критической точке, выразим при помощи уравнения (17,105) частные производные, стоящие в правой части равенства (17,112), через производные термодинамического потенциала ζ и перейдем к пределу в критической точке, имея в виду выражения (17,109) и (17,110). Окончательный результат будет иметь следующий вид:

$$\left(\frac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)^{(к)}_{S,\,P,\,T} = -\frac{\left(\dfrac{\partial}{\partial x_1} + k\dfrac{\partial}{\partial x_2}\right)^4 \zeta^{(к)} - \dfrac{2\left(\zeta^{(к)}_{112} + 2k\zeta^{(к)}_{122} + k^2\zeta^{(к)}_{222}\right)^2}{\zeta^{(к)}_{22}}}{\zeta^{(к)}_{112} + 2k\zeta^{(к)}_{122} + k^2\zeta^{(к)}_{222}}. \qquad (17{,}113)$$

Первое слагаемое в числителе правой части этого выражения записано в символической форме.

Обратимся к анализу выражения (17,113).

Ранее при обсуждении условий устойчивости критической фазы было выведено выражение (17,30), являющееся необходимым условием устойчивости трехкомпонентной критической фазы.

Согласно неравенству (17,30), для числителя правой части уравнения (17,113) должно выполняться условие

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^4\zeta^{(\kappa)}-\frac{2\left(\zeta_{112}^{(\kappa)}+2k\zeta_{122}^{(\kappa)}+k^2\zeta_{222}^{(\kappa)}\right)^2}{\zeta_{22}^{(\kappa)}}\geqslant$$
$$\geqslant\frac{\left(\zeta_{112}^{(\kappa)}+2k\zeta_{122}^{(\kappa)}+k^2\zeta_{222}^{(\kappa)}\right)^2}{\zeta_{22}^{(\kappa)}}>0, \qquad (17,114)$$

поскольку производная $\zeta_{22}^{(\kappa)}$, согласно условиям устойчивости, положительна. Таким образом, числитель в формуле (17,113) согласно требованиям условий устойчивости, положителен.

Знаменатель правой части уравнения (17,113) определяет своим знаком тип критической точки в отношении концентрации второго компонента (см. неравенства (17,57)) и, вообще говоря, является конечной и отличной от нуля величиной.

Следовательно, *кривизна изотермо-изобарической кривой, являющейся границей устойчивости, имеет в критической точке конечное и отличное от нуля значение.*

Кривизну спинодали в критической точке на изотермо-изобарической диаграмме интересно сопоставить с кривизной бинодали в той же точке.

Кривизна бинодали в критической точке выражается по формуле (17,56).

Разделив левые и правые части уравнений (17,113) и (17,56) друг на друга, придем к соотношению

$$\frac{\left(\dfrac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)^{(\kappa)}_{S,\,P,\,T}}{\left(\dfrac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)^{(\kappa)}_{P,\,T}}=3\left[1-\frac{\dfrac{2\left(\zeta_{112}^{(\kappa)}+2k\zeta_{122}^{(\kappa)}+k^2\zeta_{222}^{(\kappa)}\right)^2}{\zeta_{22}^{(\kappa)}}}{\left(\dfrac{\partial}{\partial x_1}+k\dfrac{\partial}{\partial x_2}\right)^4\zeta^{(\kappa)}}\right]. \qquad (17,115)$$

При помощи выражений (17,114) и (17,115) легко показать, что отношение производных, стоящее в левой части последнего, не может превышать единицы, а второе слагаемое (без знака минуса) в квадратной скобке в правой части не может превышать двух третей.

Поэтому из выражений (17,114) и (17,115) вытекают неравенства

$$3\geqslant\frac{\left(\dfrac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)^{(\kappa)}_{S,\,P,\,T}}{\left(\dfrac{d^2x_2}{dx_1^2}\right)_{P,\,T}}\geqslant 1. \qquad (17,116)$$

Из этих неравенств следует вывод:

кривизна спинодали в критической точке может превосходить кривизну бинодали не более чем в три раза; кривизна спинодали в критической точке не может быть

меньше кривизны бинодали, и, следовательно, спинодаль располагается всегда внутри бинодали.

Интересно отметить, что величина отношения кривизны спинодали к кривизне бинодали в критической точке, определяемая равенством (17,115), зависит от положения критической точки на бинодали. При $k=0$ и, следовательно, $\zeta_{22}^{(к)}=\infty$ эта величина принимает наибольшее значение, равное трем. В этом случае критическая точка располагается в точке экстремума молярной доли второго компонента на бинодали.

Форма изобарической кривой, являющейся границей устойчивости, в окрестности критической точки

При постоянстве давления геометрическое место точек, определяющих границу устойчивости относительно непрерывных изменений, является поверхностью. Действительно, уравнение границы устойчивости трехкомпонентной смеси (17,105) накладывает связь на изменения четырех параметров: P, T, x_1 и x_2. Поэтому при закреплении одного из параметров остаются две степени свободы.

Дифференциальное уравнение семейства изобарических поверхностей, представляющих собой границы устойчивости, можно получить из уравнения (17,105), дифференцируя его при постоянстве давления:

$$\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)_{P,\,T,\,x_2} dx_1+\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)_{P,\,T,\,x_1} dx_2+\left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)_{P,\,x_1,\,x_2} dT=0. \qquad (17,117)$$

Рассмотрим кривую, лежащую в сечении изобарической поверхности плоскостью, уравнение которой имеет следующий вид:

$$\frac{dx_2}{dx_1}=k, \qquad (17,118)$$

где k удовлетворяет равенству (17,21).

Применяя условие (17,118) к уравнению (17,117), можно получить уравнение проекции этой кривой на координатную плоскость $T-x_1$ (нижние индексы при частных производных U_2 опускаются):

$$\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_{S,P,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k}=-\frac{\dfrac{\partial U_2}{\partial x_1}+k\dfrac{\partial U_2}{\partial x_2}}{\dfrac{\partial U_2}{\partial T}}. \qquad (17,119)$$

Здесь индекс S также указывает на то, что дифференцирование производится вдоль спинодали.

Рассматриваемое сечение спинодальной поверхности интересно в том отношении, что *критическая точка в этом*

сечении занимает положение точки экстремума температуры. Действительно, из равенств (17,109), (17,110) и (17,119) для критической точки вытекает условие

$$\left(\frac{dT}{dx_1}\right)^{(\kappa)}_{S,P,\frac{dx_2}{dx_1}=k}=0. \tag{17,120}$$

Для того, чтобы найти выражение для кривизны рассматриваемой кривой в критической точке, необходимо продифференцировать левую и правую части уравнения (17,119) по x_1 вдоль рассматриваемой кривой и перейти к пределу в критической точке с учетом условия (17,120). При дифференцировании надо иметь в виду, что температура является функцией независимой переменной x_1.

В результате получим

$$\left(\frac{d^2T}{dx_1^2}\right)^{(k)}_{S,P,\frac{dx_2}{dx_1}=k}=\frac{\left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^4\zeta^{(\kappa)}-\frac{2\left(\zeta^{(\kappa)}_{112}+2k\zeta^{(\kappa)}_{122}+k^2\zeta^{(\kappa)}_{222}\right)^2}{\zeta^{(\kappa)}_{22}}}{\left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^2\eta^{(\kappa)}}. \tag{17,121}$$

Числитель правой части выражения (17,121) совпадает с числителем правой части равенства (17,113) и, согласно формуле (17,114), является положительной величиной. Выражение, стоящее в знаменателе правой части уравнения (17,121), согласно неравенствам (17,72), определяет своим знаком тип критической точки в отношении температуры и является, вообще говоря, конечной и отличной от нуля величиной.

Поэтому можно утверждать, что *кривизна изобарической кривой, являющейся границей устойчивости, в критической точке имеет конечное и отличное от нуля значение.*

Сравним теперь кривизну изобарической кривой сосуществования двух тройных фаз в критической точке, даваемую формулой (17,70), с кривизной изобарической кривой, представляющей собой границу устойчивости, выражаемой по формуле (17,121). Согласно упомянутым формулам, справедливо следующее соотношение:

$$\frac{\left(\frac{d^2T}{dx_1^2}\right)^{(\kappa)}_{S,P,\frac{dx_2}{dx_1}=k}}{\left(\frac{d^2T}{dx_1^2}\right)^{(\kappa)}_{P,\frac{dx_2}{dx_1}=k}}=3\left[1-\frac{\frac{2\left(\zeta^{(\kappa)}_{112}+2k\zeta^{(\kappa)}_{122}+k^2\zeta^{(\kappa)}_{222}\right)^2}{\zeta^{(\kappa)}_{22}}}{\left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^4\zeta^{(\kappa)}}\right]. \tag{17,122}$$

Согласно критерию устойчивости критической тройной фазы (17,30) и равенству (17,122), справедливы следующие неравенства:

$$3 \geqslant \frac{\left(\frac{d^2T}{dx_1^2}\right)^{(\kappa)}_{S,P,\frac{dx_2}{dx_1}=k}}{\left(\frac{d^2T}{dx_1^2}\right)^{(\kappa)}_{P,\frac{dx_2}{dx_1}=k}} \geqslant 1, \qquad (17,123)$$

которые совершенно аналогичны неравенствам (17,116).

Таким образом, *кривизна изобарической кривой, являющейся границей устойчивости, в критической точке не может быть меньше кривизны изобарической кривой сосуществования. Следовательно, изобарическая кривая — граница устойчивости — расположена внутри изобарической кривой сосуществования. Кривизна изобарической кривой — границы устойчивости — в критической точке может превосходить кривизну изобарической кривой сосуществования не более чем в три раза.*

Величина отношения, стоящего в левой части равенства (17,122), существенным образом зависит от величины k, характеризующей угол между плоскостью, уравнением которой является (17,118), и плоскостью $T - x_1$. В зависимости от величины этого угла будет меняться степень деформации кривой, являющейся границей устойчивости, и кривой сосуществования, лежащих в плоскости, характеризуемой уравнением (17,118), при проектировании их на плоскость $T - x_1$. В том случае, когда $\zeta_{22}^{(\kappa)} = \infty$ и, следовательно, $k = 0$ (случай псевдобинарной критической фазы), отношение, стоящее в левой части (17,122), принимает свое наибольшее значение, равное трем.

Неравенства (17,123) дают представление о возможных соотношениях между размерами метастабильной и лабильной областей в окрестности критической точки.

В случае бинарных систем отношение кривизны спинодали к кривизне бинодали в критической точке на изобарической диаграмме в координатах $T - x_1$ всегда равно трем [124]. Неравенства (17,123) говорят о том, что при переходе к тройным системам размер метастабильной области на изобарической диаграмме (по крайней мере, в окрестности критической точки) относительно уменьшается.

Форма изотермической кривой, являющейся границей устойчивости, в окрестности критической точки

Обсуждение вопроса о форме изотермической кривой, являющейся границей устойчивости, можно провести подобно тому, как это было сделано для изобарической кривой. Поэтому

достаточно ограничиться лишь изложением основных формул и выводов.

Ход кривой — границы устойчивости, лежащей в сечении изотермической поверхности, являющейся границей устойчивости, плоскостью, характеризуемой уравнением (17,118)—дается в критической точке следующими уравнениями:

$$\left(\frac{dP}{dx_1}\right)^{(\kappa)}_{S,\,T,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k}=0, \qquad (17,124)$$

$$\left(\frac{d^2P}{dx_1^2}\right)^{(\kappa)}_{S,\,T,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k}=-\frac{\left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^4\zeta^{(\kappa)}-\frac{2\left(\zeta^{(\kappa)}_{112}+2k\zeta^{(\kappa)}_{122}+k^2\zeta^{(\kappa)}_{222}\right)^2}{\zeta^{(\kappa)}_{22}}}{\left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^2V^{(\kappa)}}. \qquad (17,125)$$

Числитель в правой части равенства (17,125) положителен согласно условию устойчивости критической фазы (17,30) и вытекающему из него неравенству (17,114). Знаменатель правой части, согласно формулам (17,78), определяет своим знаком тип критической точки в отношении давления.

Поэтому можно утверждать, что *кривизна изотермической кривой, представляющей собой границу устойчивости, конечна и отлична от нуля.*

Отношение кривизны изотермической кривой — границы устойчивости — к кривизне изотермической кривой сосуществования фаз в критической точке выражается по формуле

$$\frac{\left(\frac{d^2P}{dx_1^2}\right)^{(\kappa)}_{S,\,T,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k}}{\left(\frac{d^2P}{dx_1^2}\right)^{(\kappa)}_{T,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k}}=3\left[1-\frac{\frac{2\left(\zeta^{(\kappa)}_{112}+2k\zeta^{(\kappa)}_{122}+k^2\zeta^{(\kappa)}_{222}\right)^2}{\zeta^{(\kappa)}_{22}}}{\left(\frac{\partial}{\partial x_1}+k\frac{\partial}{\partial x_2}\right)^4\zeta^{(\kappa)}}\right]. \qquad (17,126)$$

Из этого выражения и условия устойчивости (17,30) вытекают неравенства:

$$3\geqslant\frac{\left(\frac{d^2P}{dx_1^2}\right)^{(\kappa)}_{S,\,T,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k}}{\left(\frac{d^2P}{dx_1^2}\right)^{(\kappa)}_{T,\,\frac{dx_2}{dx_1}=k}}\geqslant 1, \qquad (17,127)$$

которые определяют возможные отношения между величинами метастабильной и лабильной областей в окрестности критической точки.

Здесь справедливы положения, аналогичные тем, которые были сформулированы для изобарической кривой — границы устойчивости.

Формула (17,127) говорит о том, что при переходе от бинарных к тройным системам относительная величина метастабильной области в окрестности критической точки на изотермической диаграмме уменьшается.

§ 6. Критические кривые

В термодинамической теории критических явлений видное место занимает исследование критических многообразий.

Как известно, n-компонентная критическая фаза имеет $(n-1)$ степеней свободы. Следовательно, бинарная критическая фаза имеет одну степень свободы, и поэтому все возможные ее состояния могут быть изображены кривой, называемой *критической кривой*. Тройная критическая фаза имеет две степени свободы. Ее состояния могут быть изображены *критической поверхностью*.

При исследовании критической поверхности тройной системы существенное значение имеют кривые, расположенные на критической поверхности и полученные путем наложения одной связи на изменения параметров состояния критической фазы. Поэтому исследование критических кривых представляет интерес не только для бинарных, но и для тройных систем. Следует иметь в виду, что в случае бинарной системы критическая кривая единственна, в то время как тройная система имеет, вообще говоря, множество семейств критических кривых.

Прежде чем обратиться к исследованию некоторых критических кривых тройной системы, полезно ознакомиться со свойствами критической кривой бинарной системы [132].

Критическая кривая бинарной системы

Уравнения бинарной критической фазы могут быть записаны следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{d\mu_1}{dx_1}\right)_{P,\,T} &= 0, \\ \left(\frac{d^2\mu_1}{dx_1^2}\right)_{P,\,T} &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad (17,128)$$

Система уравнений (17,128) устанавливает связь между переменными P, T и x_1.

Для вывода уравнения критической кривой продифференцируем уравнения (17,128) при условии сохранения критического состояния, т. е. вдоль критической кривой:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial^3\mu_1}{\partial x_1^3}\right)^{(\text{к})} dx_1 + \left(\frac{\partial^3\mu_1}{\partial x_1^2\partial T}\right)^{(\text{к})} dT + \left(\frac{\partial^3\mu_1}{\partial x_1^2\partial P}\right)^{(\text{к})} dP = 0, \\ \left(\frac{\partial^2\mu_1}{\partial x_1^2}\right)^{(\text{к})} dx_1 + \left(\frac{\partial^2\mu_1}{\partial x_1\partial T}\right)^{(\text{к})} dT + \left(\frac{\partial^2\mu_1}{\partial x_1\partial P}\right)^{(\text{к})} dP = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (17,129)$$

После деления на dx_1 с учетом второго уравнения в (17,128) получим

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial^3\mu_1}{\partial x_1^2\partial T}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_\text{к}+\left(\frac{\partial^3\mu_1}{\partial x_1^2\partial P}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{dP}{dx_1}\right)_\text{к}&=-\left(\frac{\partial^3\mu_1}{\partial x_1^3}\right)^{(\text{к})},\\ \left(\frac{\partial^2\mu_1}{\partial x_1\partial T}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_\text{к}+\left(\frac{\partial^2\mu_1}{\partial x_1\partial P}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{dP}{dx_1}\right)_\text{к}&=0. \end{aligned}\right\} \qquad (17,130)$$

Верхний индекс (к) указывает на то, что берутся значения соответствующих производных для критической фазы.

Нижний индекс „к" при производных $\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_\text{к}$ и $\left(\frac{dP}{dx_1}\right)_\text{к}$ указывает, что производные берутся при сохранении критического состояния (вдоль критической кривой).

Если учесть, что

$$\eta_1=-\frac{\partial\mu_1}{\partial T},\quad V_1=\frac{\partial\mu_1}{\partial P},$$

то определитель системы дифференциальных уравнений (17,130) можно записать следующим образом:

$$A\equiv\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial\eta_1}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} & \left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}\\ \left(\frac{\partial^2\eta_1}{\partial x_1^2}\right)^{(\text{к})} & \left(\frac{\partial^2 V_1}{\partial x_1^2}\right)^{(\text{к})} \end{vmatrix}. \qquad (17,131)$$

Из уравнений (17,130), согласно тождеству (17,131), следует

$$\left(\frac{dP}{dx_1}\right)_\text{к}=-\frac{\left(\frac{\partial^3\mu_1}{\partial x_1^3}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial\eta_1}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}}{A}, \qquad (17,132)$$

$$\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_\text{к}=-\frac{\left(\frac{\partial^3\mu_1}{\partial x_1^3}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}}{A}. \qquad (17,133)$$

Из второго уравнения системы (17,130) непосредственно следует

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_\text{к}=\frac{\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}}{\left(\frac{\partial\eta_1}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}}. \qquad (17,134)$$

Уравнения (17,132), (17,133) и (17,134) являются дифференциальными уравнениями проекций критической кривой соответственно на координатные плоскости $P-x_1$, $T-x_1$ и $P-T$. В совокупности они полностью описывают ход критической кривой бинарной системы.

Если воспользоваться известными соотношениями

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial V_1}{\partial x_1}&=(1-x_1)\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2},\\ \frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}&=(1-x_1)\frac{\partial^2 \eta}{\partial x_1^2},\end{aligned}\right\} \tag{17,135}$$

то уравнению (17,134) можно придать следующий вид:

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\text{к}}=\frac{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2}\right)^{(\text{к})}}{\left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x_1^2}\right)^{(\text{к})}}. \tag{17,136}$$

Согласно критерию устойчивости критической фазы, величина $\left(\frac{\partial^3 \mu_1}{\partial x_1^3}\right)^{(\text{к})}$, входящая в выражения (17,132) и (17,133), не может быть отрицательной. Без ущерба для общности выводов будем считать ее положительной величиной, так как если бы она равнялась нулю, то можно было бы взять в системе (17,128) вместо $\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial x_1^2}\right)^{(\text{к})}$ такую производную $\left(\frac{\partial^{2n} \mu_1}{\partial x_1^{2n}}\right)^{(\text{к})}$, чтобы $\left(\frac{\partial^{2n+1} \mu_1}{\partial x_1^{2n+1}}\right)^{(\text{к})}$ была больше нуля.

Существенный интерес представляет вопрос относительно экстремумов температуры и давления на критической кривой. Для обсуждения этого вопроса следует воспользоваться уравнениями (17,132) — (17,134).

Из сравнения указанных уравнений следует, что когда производная $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\text{к}}$ равна нулю, то и производная $\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_{\text{к}}$ также равна нулю. Аналогичная зависимость имеет место и для производных $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{к}}$ и $\left(\frac{dP}{dx_1}\right)_{\text{к}}$.

Отсюда вывод: *экстремумы температуры на проекциях критической кривой $T-P$ и $T-x_1$, а также экстремумы давления на проекциях $P-T$ и $P-x_1$ существуют всегда совместно.*

Поскольку в точках экстремумов производная $\left(\frac{dT}{dP}\right)_{\text{к}}$ меняет свой знак, то одна из величин, стоящих в числителе или знаменателе выражения (17,136), также меняет свой знак.

Как видно из выражений (17,81) и (17,82), знаки вторых производных, стоящих в правой части уравнения (17,136), определяют тип критической точки бинарной системы в отношении температуры и давления. Поэтому в точках экстремумов на критической кривой меняется тип критической точки либо в отношении температуры, либо в отношении давления.

Рассмотрим первоначально экстремумы критической температуры. В случае экстремума критической температуры, согласно равенствам (17,133) и (17,134), должны выполняться условия

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{к}=0, \quad \left(\frac{dT}{dx_1}\right)_{к}=0. \tag{17,137}$$

Условимся выбирать в качестве первого компонента тот, для которого производная $\left(\frac{dP}{dx_1}\right)_{к}$ положительна.

Как видно из уравнений (17,133) и (17,134), экстремум температуры возможен в двух случаях:

1) $$\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)^{(к)}=0.$$

Следовательно, производная $\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)^{(к)}$ меняет свой знак, проходя в точке экстремума температуры через нуль. При этом, согласно неравенствам (17,82), должен измениться тип критической точки в отношении давления.

Из уравнения (17,132) следует, что для точки экстремума критической температуры должно выполняться равенство

$$\left(\frac{dP}{dx_1}\right)_{к,\,э}=-\frac{\left(\frac{\partial^3\mu_1}{\partial x_1^3}\right)^{(к)}}{\left(\frac{\partial^2 V_1}{\partial x_1^2}\right)^{(к)}}. \tag{17,138}$$

Так как по условию $\left(\frac{dP}{dx_1}\right)_{к}>0$ и, согласно критериям устойчивости критической фазы, $\left(\frac{\partial^3\mu_1}{\partial x_1^3}\right)^{(к)}>0$, то, как следует из формулы (17,138), $\left(\frac{\partial^2 V_1}{\partial x_1^2}\right)^{(к)}<0$.

Отсюда следует, что парциальный молярный объем первого компонента V_1 в точке экстремума критической температуры проходит через максимум, V_2 — через минимум.

Легко показать, что экстремумы температуры на проекциях критической кривой $T-P$ и $T-x_1$ должны быть экстремумами одного и того же типа $\Big($знаки вторых производных $\left(\frac{d^2T}{dP^2}\right)_{к}$ и $\left(\frac{d^2T}{dx_1^2}\right)_{к}$ всегда совпадают$\Big)$.

Рассматриваемый случай может наблюдаться как в системах жидкость — пар, так и в системах жидкость — жидкость.

2) $\left(\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}\right)^{(к)}=\pm\infty.$

Поскольку в данном случае меняет свой знак величина $\left(\frac{\partial\eta_1}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}$, то меняется тип критической точки в отношении температуры. Очевидно, в этом случае

$$\left(\frac{\partial^2\eta_1}{\partial x_1^2}\right)^{(\text{к})} = \infty \quad \text{и} \quad A = \infty.$$

Согласно уравнению (17,132), справедливо

$$\left(\frac{dP}{dx_1}\right)_{\text{к, э}} = -\frac{\left(\frac{\partial^3\mu_1}{\partial x_1^3}\right)^{(\text{к})}}{\left(\frac{\partial^2 V_1}{\partial x_1^2}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial^2\eta_1}{\partial x_1^2}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} \Big/ \left(\frac{\partial\eta_1}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}}. \qquad (17,139)$$

Поскольку производная $\left(\frac{dP}{dx_1}\right)_{\text{к}}$ при изменении знака $\left(\frac{\partial\eta_1}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}$ своего знака не изменяет, то, согласно уравнению (17,139), для абсолютных величин должно выполняться неравенство

$$\left|\left(\frac{\partial^2 V_1}{\partial x_1^2}\right)^{(\text{к})}\right| > \left|\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial^2\eta_1}{\partial x_1^2}\right)^{(\text{к})} \Big/ \left(\frac{\partial\eta_1}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}\right|. \qquad (17,140)$$

Следовательно, знак знаменателя в уравнении (17,139) определяется знаком производной $\left(\frac{\partial^2 V_1}{\partial x_1^2}\right)^{(\text{к})}$, а потому, как и в первом случае,

$$\left(\frac{\partial^2 V_1}{\partial x_1^2}\right)^{(\text{к})} < 0, \quad \text{а} \quad \left(\frac{\partial^2 V_2}{\partial x_2^2}\right)^{(\text{к})} > 0.$$

Рассматриваемый случай имеет место для систем жидкость— пар.

Для обоих случаев экстремумов температуры, как следует из вышеизложенного, справедливо следующее правило [132]: *в точках экстремумов температуры на критической кривой бинарной системы частные вторые производные парциального молярного объема по молярной доле компонента имеют для двух компонентов системы противоположные знаки; если при этом в точке экстремума критической температуры меняется тип критической точки в отношении давления, то парциальный молярный объем одного из компонентов проходит через максимум, другого — через минимум.*

Рассмотрим теперь экстремумы критического давления.

Согласно уравнениям (17,132) и (17,134), для экстремумов давления на критической кривой должны выполняться условия

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{к}} = 0, \quad \left(\frac{dP}{dx_1}\right)_{\text{к}} = 0. \qquad (17,141)$$

Здесь также возможны два случая.

1) $\left(\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}\right)^{(к)}=0.$

Поскольку производная $\left(\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}\right)^{(к)}$ в точке экстремума давления меняет свой знак, проходя через нулевое значение, то при этом меняется тип критической точки в отношении температуры.

Согласно равенству (17,133), для точек экстремума критического давления справедливо

$$\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_{к,\,э}=\frac{\left(\frac{\partial^3 \mu_1}{\partial x_1^3}\right)^{(к)}}{\left(\frac{\partial^2 \eta_1}{\partial x_1^2}\right)^{(к)}}. \tag{17,142}$$

Если выбрать первый компонент так, что $\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_к>0$, то $\left(\frac{\partial^2 \eta_1}{\partial x_1^2}\right)^{(к)}>0$ и, следовательно, парциальная молярная энтропия η_1 проходит в точке экстремума критического давления через минимум, а η_2 — через максимум. Также можно показать, что экстремумы давления на проекциях критической кривой $P-T$ и $P-x_1$ являются экстремумами одного типа.

Рассматриваемый случай может наблюдаться в системах жидкость — пар, но особенно часто встречается при изучении расслаивающихся растворов.

2) $\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)^{(к)}=\pm\infty.$

В этом случае производная $\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)^{(к)}$ меняет знак скачком от $+\infty$ к $-\infty$. Поэтому в точке экстремума давления на критической кривой изменяется тип критической точки в отношении давления.

В точке экстремума давления $\left(\frac{\partial^2 V_1}{\partial x_1^2}\right)^{(к)}=\infty$ и $A=\infty$.

Согласно уравнению (17,133) справедливо

$$\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_{к,\,э}=-\frac{\left(\frac{\partial^3 \mu_1}{\partial x_1^3}\right)^{(к)}}{\left(\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}\right)^{(к)}\left(\frac{\partial^2 V_1}{\partial x_1^2}\right)^{(к)}\Big/\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)^{(к)}-\left(\frac{\partial^2 \eta_1}{\partial x_1^2}\right)^{(к)}}. \tag{17,143}$$

Поскольку производная $\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_к$ в точке экстремума давления свой знак не изменяет, то, согласно уравнению (17,143), для абсолютных величин должно выполняться условие

$$\left|\left(\frac{\partial^2 \eta_1}{\partial x_1^2}\right)^{(к)}\right|>\left|\left(\frac{\partial \eta_1}{\partial x_1}\right)^{(к)}\left(\frac{\partial^2 V_1}{\partial x_1^2}\right)^{(к)}\Big/\left(\frac{\partial V_1}{\partial x_1}\right)^{(к)}\right|. \tag{17,144}$$

Таким образом, знак производной $\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_к$ определяется знаком производной $\left(\frac{\partial^2 \eta_1}{\partial x_1^2}\right)^{(к)}$, и, следовательно, $\left(\frac{\partial^2 \eta_1}{\partial x_1^2}\right)^{(к)} > 0$, если $\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_к > 0$, и $\left(\frac{\partial^2 \eta_1}{\partial x_1^2}\right)^{(к)} < 0$, если $\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_к < 0$.

Рассматриваемый случай часто наблюдается для систем жидкость — пар, образующих азеотроп.

На основании результатов рассмотрения двух возможных случаев экстремума критического давления бинарной системы можно сформулировать следующее правило [132]:

в точках экстремумов давления, на критической кривой бинарной системы частные вторые производные парциальной молярной энтропии по молярной доле компонента имеют для двух компонентов системы противоположные знаки; если при этом в точке экстремума критического давления меняется тип критической точки в отношении температуры, то парциальная молярная энтропия одного из компонентов проходит через максимум, а другого — через минимум.

Критические кривые тройных систем

Обратимся теперь к критическим кривым тройных систем [120].

Ранее уже отмечалось, что в случае тройных систем имеется множество семейств критических кривых, расположенных на критической поверхности. Каждому определенному способу наложения связи на изменения параметров состояния критической фазы будет отвечать свое семейство критических кривых.

Запишем уравнение критической поверхности тройной системы в дифференциальной форме. Для этого продифференцируем первое и второе уравнения критической фазы (17,105) и (17,109):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(к)} dT + \left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(к)} dP + \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(к)} dx_1 + \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(к)} dx_2 = 0, \\ \left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)^{(к)} dT + \left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)^{(к)} dP + \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(к)} dx_1 + \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(к)} dx_2 = 0. \end{aligned} \quad (17,145)$$

Если принять в качестве независимых переменных молярные доли x_1 и x_2, характеризующие состав тройной критической фазы, то из уравнений (17,145) можно получить дифференциальные уравнения T-поверхности и P-поверхности. Для этого в первом случае надо исключить из уравнений (17,145) дифференциал давления, а во втором случае — дифференциал температуры.

Тогда получим

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})} & \left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})} \\ \left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})} & \left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})} \end{vmatrix} dT + \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} & \left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})} \\ \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} & \left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})} \end{vmatrix} dx_1 + \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} & \left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})} \\ \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} & \left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})} \end{vmatrix} dx_2 = 0; \qquad (17{,}146)$$

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})} & \left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})} \\ \left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})} & \left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})} \end{vmatrix} dP + \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})} & \left(\frac{\partial U_2}{\partial x}\right)^{(\text{к})} \\ \left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})} & \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} \end{vmatrix} dx_1 + \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})} & \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} \\ \left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})} & \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} \end{vmatrix} dx_2 = 0. \qquad (17{,}147)$$

В уравнениях (17,145)—(17,147) дифференцирование проводится при сохранении критического состояния (по критической поверхности).

Уравнение критической поверхности в двух случаях переходит в уравнение кривой, лежащей на этой поверхности: 1) когда на параметры состояния системы наложена какая-либо внешняя связь (условия постоянства одного из параметров: P, T, x_1, x_2, или какое-либо другое условие); 2) когда критическая фаза тройной системы сосуществует с другой фазой.

Во втором случае ограничение на изменения параметров состояния критической фазы вытекает из условия ее сосуществования с другой фазой. Согласно правилу фаз, каждая фаза гетерогенной системы сокращает на единицу число степеней свободы.

В настоящем параграфе будут рассмотрены случаи, когда на параметры состояния критической фазы наложены внешние связи в виде условия постоянства давления или температуры (изобарическая и изотермическая критические кривые).

Изобарическая критическая кривая тройной системы

Уравнения пространственной изобарической критической кривой тройной системы можно задать при помощи уравнений проекций этой кривой на координатные плоскости $x_1 - x_2$, $T - x_1$ и $T - x_2$.

Уравнения этих проекций легко можно получить из уравнений (17,145), полагая, что давление постоянно ($dP = 0$):

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{\text{к}, P} = -\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}}; \quad (17{,}148)$$

$$\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_{\text{к}, P} = -\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}}; \quad (17{,}149)$$

$$\left(\frac{dT}{dx_2}\right)_{\text{к}, P} = -\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)^{(\text{к})}}. \quad (17{,}150)$$

Нижний индекс „к“ при производных, стоящих в левых частях выражений (17,148)—(17,150), указывает на то, что эти производные берутся при условии сохранения критического состояния (для критической поверхности).

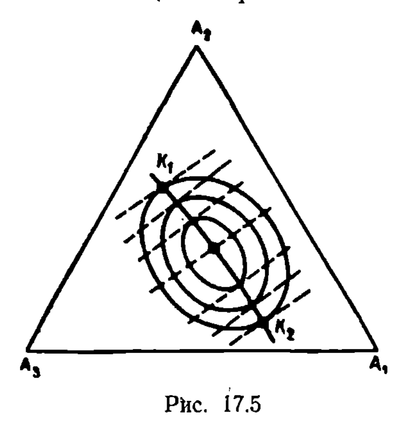


Рис. 17.5

Проекцию изобарической критической кривой на плоскость $x_1 - x_2$ часто также называют критической кривой.

1. Рассмотрим вопрос о связи между ходом изобарической критической кривой и ходом изотермо-изобарических кривых составов сосуществующих фаз.

Если на координатной плоскости $x_1 — x_2$ изобразить проекции сечений изобарической поверхности температуры сосуществования двух фаз плоскостями $T = \text{const}$, то получим семейство изотерм-изобар.

Проекцию изобарической критической кривой на координатную плоскость $x_1 - x_2$ будет пересекать изотерма-изобара в критических точках.

На рис. 17.5 изображено семейство замкнутых изотермо-изобарических кривых составов, критическая кривая K_1K_2 и касательные к изотермам-изобарам в критических точках.

Установим, какая существует взаимосвязь между ходом изотермы-изобары в критической точке и ходом критической кривой в этой же точке.

Согласно уравнениям (17,21) и (17,24), справедливо

$$k \equiv \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к})}_{P, T} = -\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}}. \quad (17{,}151)$$

Поэтому после деления левой части первого уравнения (17,145) на производную $\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(к)}$, полагая $P = \text{const}$, получим следующее соотношение:

$$\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(к)}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(к)}}\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_{к,\,P} - \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(к)}_{P,\,T} + \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{к,\,P} = 0. \quad (17{,}152)$$

Из этого выражения видно, что задание производной $\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{к,\,P}$, характеризующей ход критической кривой K_1K_2, еще не определяет ход изотермы-изобары сосуществования фаз в критической точке, так как для этого необходимо знать еще величину первого слагаемого в уравнении (17,152). На эту величину различаются тангенс угла наклона касательных к критической кривой и изотерме-изобаре в общей точке.

Из уравнения (17,152) видно, что, вообще говоря, критическая кривая K_1K_2 пересекает изотермы-изобары сосуществования фаз под некоторым углом. Однако возможен случай, когда изотерма-изобара и критическая кривая касаются друг друга.

Это осуществляется в тех критических точках, где $\left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(к)} = 0$, и, следовательно, выполняется равенство

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(к)}_{P,\,T} = \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{к,\,P}. \quad (17{,}153)$$

Как видно из критериев типа критической точки в отношении температуры (17,56), равенство нулю производной $\left(\frac{\partial U_2}{\partial T}\right)^{(к)}$ осуществляется в тех точках критической кривой, где происходит переход от одного типа критической точки в отношении температуры к другому.

Таким образом, приходим к следующему выводу:

проекция изобарической критической кривой тройной системы на координатную плоскость $x_1 - x_2$ касается изотермо-изобарических кривых составов в точках, где происходит изменение типа критической точки в отношении температуры.

Из уравнения (17,152), на первый взгляд, следует, что условие (17,153) может выполняться также и в случае, когда в нуль обращается производная $\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_{к,\,P}$. Однако можно показать, что этот вывод является несостоятельным.

В точках экстремумов температуры обычно меняется тип критической точки в отношении концентрации компонентов, и поэтому при обращении в нуль производной $\left(\frac{dT}{dx_1}\right)_{к,\,P}$ обра-

щается в нуль и производная $\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\kappa)}$. Следовательно, нельзя утверждать, что в этом случае будет выполняться равенство (17,153). Ниже будет показано, что, напротив, условие (17,153) никогда не выполняется в точках экстремумов температуры на критической кривой и поверхности сосуществования фаз.

2. Обратимся теперь к обсуждению хода изобарической критической кривой в точке тройного экстремума температуры на изобарической поверхности сосуществования фаз. Здесь под изобарической критической кривой подразумевается проекция на координатную плоскость $x_1 - x_2$ (кривая K_1K_2 на рис. 17.5).

При изучении равновесия жидкость—жидкость и жидкость—пар в тройных системах часто приходится иметь дело с системами, обладающими тройным экстремумом на поверхности температуры сосуществования фаз и изобарической критической кривой. Поэтому обсуждение этого случая представляет значительный интерес.

В точке тройного экстремума температуры на изобарической поверхности сосуществования двух фаз изотерма-изобара вырождается в точку, и, строго говоря, здесь не имеет смысла говорить о касательной к изотерме-изобаре в критической точке. Однако, если проследить изменение наклона касательной к изотерме-изобаре в критической точке при движении по критической кривой K_1K_2, легко убедиться в том, что эта величина стремится к вполне определенному пределу в точке тройного экстремума температуры.

Поскольку величина углового коэффициента касательной к изотерме-изобаре в критической точке определяется соотношением (17,21), то можно определить предельное значение этой величины в точке экстремума температуры следующим образом:

$$k^0 = -\frac{\zeta_{12}^0}{\zeta_{22}^0}. \qquad (17,154)$$

Верхним индексом „0“ будем отмечать величины, относящиеся к точке экстремума температуры.

Практически величина k^0 легко может быть найдена интерполяцией: нужно найти среднее арифметическое от величин тангенсов углов наклонов касательных к изотерме-изобаре, проходящей в непосредственной близости от точки тройного экстремума температуры, в двух критических точках на этой изотерме-изобаре.

Далее введем обозначение

$$\varkappa^0 \equiv \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^0_{\kappa, p}. \qquad (17,155)$$

Выясним, какая существует связь между величинами k^0 и $\varkappa^0$.

В точке тройного экстремума температуры должны выполняться условия

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{dT}{dx_1}\right)^0_{к,\,P} &= 0,\\ \left(\frac{dT}{dx_2}\right)^0_{к,\,P} &= 0.\end{aligned}\right\} \qquad (17{,}156)$$

Легко заметить, что для точки экстремума температуры должны выполняться также условия

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(к)} &= 0,\\ \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(к)} &= 0.\end{aligned}\right\} \qquad (17{,}157)$$

Для доказательства равенств (17,157) поступим следующим образом. Проведем касательную плоскость к поверхности сосуществования фаз в точке экстремума температуры. Согласно критериям устойчивости, всем точкам касательной плоскости, кроме точки касания, будут отвечать положительные значения определителя U_2. Точка касания, являющаяся в то же время точкой экстремума на поверхности температуры сосуществования фаз, принадлежит границе устойчивости относительно непрерывных изменений, и поэтому ей отвечает нулевое значение определителя U_2. Следовательно, в точке касания определитель U_2 имеет минимальное (нулевое) значение при изотермо-изобарических условиях. Отсюда следует справедливость равенств (17,157).

С учетом равенств (17,157) уравнение (17,148) может быть записано следующим образом:

$$\varkappa^0 = -\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^0 \Big/ \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^0. \qquad (17{,}158)$$

Преобразуем правую часть последнего выражения. Используя (17,109) и (17,157), найдем выражения для частных производных от V_2 по x_1 и x_2 в точке экстремума температуры:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^0 &= \left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial x_1^2}\right)^0 \zeta^0_{22} - \left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial x_1 \partial x_2}\right)^0 \zeta^0_{12},\\ \left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^0 &= \left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial x_1 \partial x_2}\right)^0 \zeta^0_{22} - \left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial x_2^2}\right)^0 \zeta^0_{12}.\end{aligned}\right\} \qquad (17{,}159)$$

Для краткости введем обозначения:

$$a \equiv \left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial x_1^2}\right)^0, \quad b \equiv \left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial x_1 \partial x_2}\right)^0, \quad c \equiv \left(\frac{\partial^2 U_2}{\partial x_2^2}\right)^0. \qquad (17{,}160)$$

Поскольку U_2 имеет минимум в точке экстремума, то справедливы следующие неравенства:

$$a > 0, \quad c > 0, \quad ac - b^2 > 0. \qquad (17{,}161)$$

Уравнение (17,158) с учетом выражений (17,154), (17,159) и (17,160) можно теперь записать следующим образом:

$$\varkappa^0 = -\frac{a + bk^0}{b + ck^0}. \qquad (17,162)$$

Это и есть искомое уравнение, дающее связь между величинами $\varkappa^0$ и k^0. Решая его относительно k^0, получим

$$k^0 = -\frac{a + b\varkappa^0}{b + c\varkappa^0}. \qquad (17,163)$$

Таким образом, получили тот же самый вид функциональной зависимости, что и в уравнении (17,162). Оказывается, функции $\varkappa^0 = f(k^0)$ и $k^0 = f(\varkappa^0)$ имеют один и тот же вид.

Могут ли величины $\varkappa^0$ и k^0 иметь одинаковые значения? При $k^0 = \varkappa^0$ для $\varkappa^0$ справедливо выражение

$$\varkappa^0 = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - ac}}{c},$$

которое, согласно условиям (17,161), лишено смысла.

Таким образом, предельное положение касательной к изотерме-изобаре сосуществования фаз в критической точке и положение касательной к критической кривой не могут быть одинаковыми в точке экстремума температуры на изобарической критической кривой и изобарической поверхности сосуществования фаз.

Можно показать, что в точке экстремума температуры значения $\varkappa^0$ и k^0 не только не могут совпадать, но должны быть отделены друг от друга некоторым определенным интервалом.

Из уравнений (17,162) и (17,163) следует, что когда k^0 изменяется от 0 до $-\frac{a}{b}$, $\varkappa^0$ изменяется от $-\frac{a}{b}$ до 0. Прямая, описываемая уравнением

$$x_2 - x_2^0 = -\frac{a}{b}(x_1 - x_1^0), \qquad (17,164)$$

делит угол, равный π, на два сектора.

Покажем, что прямые, тангенс угла наклона которых задается значениями k^0 и $\varkappa^0$, находятся всегда в разных секторах. Необходимо рассмотреть два случая.

1. Пусть $b > 0$. Тогда граница, разделяющая секторы, находится в области отрицательных значений тангенсов (рис. 17.6). Если в начальный момент $k^0 = 0$, то $\varkappa^0 = -\frac{a}{b}$. Придадим k^0 малое положительное значение, тогда $\varkappa^0$ также приобретает новое значение, согласно формуле (17,162). Если это новое значение по абсолютной величине будет меньше начального, т. е. если соблюдается неравенство

$$\frac{a + bk^0}{b + ck^0} < \frac{a}{b}, \qquad (17,165)$$

то движение прямых произошло в различных секторах, как показано на рис. 17.6. Нетрудно заметить, что условие (17,165) эквивалентно последнему из условий (17,161) и потому действительно должно выполняться.

2. Пусть $b < 0$. Тогда прямая, разграничивающая секторы, находится в области положительных значений угловых коэффициентов (рис. 17.7). Если для начального момента $k^0 = 0$, то

$$\varkappa^0 = -\frac{a}{b} = \frac{a}{|b|}.$$

При положительном приращении k^0 величина $\varkappa^0$ приобретает новое значение

$$\varkappa^{0\prime} = \frac{a - |b|\, k^0}{|b| - ck^0}.$$

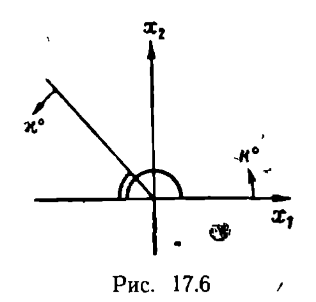


Рис. 17.6

Рис. 17.7

Если будет выполняться иеравенство

$$\frac{a - |b|\, k^0}{|b| - ck^0} > \frac{a}{|b|}, \qquad (17{,}166)$$

то это означает, что смещение прямых, соответствующих значениям $k^0 = 0$ и $\varkappa^0 = -\frac{a}{b}$, происходит в различных секторах, как показано на рис. 17.7.

Покажем, что условие (17,166) эквивалентно последнему из условий (17,161). При достаточно малых значениях k^0 знаменатель левой части неравенства (17,166) можно считать положительной величиной. Поэтому знак неравенства не изменится при умножении его обеих частей на произведение знаменателей левой и правой частей. Произведя указанное преобразование, придем к последнему из условий (17,161).

На основании вышеизложенного можно сформулировать следующее правило:

в точках тройных экстремумов температуры на изобарической поверхности сосуществования фаз касательная к изобарической критической кривой на плоскости $x_1 - x_2$ и прямая, характеризующая предельное положение касательной к изотерме-изобаре сосуществования фаз в критической

точке, находятся всегда в различных секторах, граница между которыми дается уравнением

$$\frac{x_2 - x_2^0}{x_1 - x_1^0} = -\frac{a}{b}.$$

Изотермическая критическая кривая тройной системы

Уравнения всех проекций изотермической критической кривой могут быть получены из уравнений (17,145) при условии $dT = 0$.

Эти уравнения имеют следующий вид:

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{\text{к},\,T} = -\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}}; \quad (17,167)$$

$$\left(\frac{dP}{dx_1}\right)_{\text{к},\,T} = -\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}}; \quad (17,168)$$

$$\left(\frac{dP}{dx_2}\right)_{\text{к},\,T} = -\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})} - \left(\frac{\partial U_2}{\partial x_1}\right)^{(\text{к})}\left(\frac{\partial V_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}}. \quad (17,169)$$

Анализ хода изотермической критической кривой можно провести совершенно так же, как и в случае изобарической критической кривой. Приведем основные формулы и выводы.

Связь между ходом изотермы-изобары сосуществования фаз в критической точке и ходом изотермической критической кривой дается следующим уравнением:

$$\frac{\left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})}}{\left(\frac{\partial U_2}{\partial x_2}\right)^{(\text{к})}}\left(\frac{dP}{dx_1}\right)_{\text{к},\,T} - \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к})}_{P,\,T} + \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{\text{к},\,T} = 0. \quad (17,170)$$

При $\left(\frac{\partial U_2}{\partial P}\right)^{(\text{к})} = 0$ получим равенство

$$\left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^{(\text{к})}_{P,\,T} = \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)_{\text{к},\,T}.$$

Следовательно, в критических точках, где происходит изменение типа критической точки в отношении давления, изотермическая кривая на плоскости $x_1 - x_2$ может касаться изотерм-изобар сосуществования фаз.

В критических точках, являющихся точками экстремумов давления на изотермической поверхности сосуществования фаз, ход изотермической критической кривой описывается следующими уравнениями:

$$\left(\frac{dP}{dx_1}\right)^0_{\text{к}, T} = \left(\frac{dP}{dx_2}\right)^0_{\text{к}, T} = 0, \quad \left(\frac{dx_2}{dx_1}\right)^0_{\text{к}, T} = -\frac{a + bk^0}{b + ck^0}, \qquad (17,171)$$

в которых значения величин a, b, c определены формулами (17,160), а k^0 определяется по формуле (17,154).

Можно показать, что в критических точках, являющихся точками экстремумов давления на изотермической поверхности сосуществования фаз, должно соблюдаться следующее правило:

касательная к изотермической критической кривой на плоскости $x_1 - x_2$ и прямая, характеризующая предельное положение касательной к изотерме-изобаре сосуществования фаз в критической точке, находятся всегда в различных секторах, граница между которыми дается уравнением

$$\frac{x_2 - x_2^0}{x_1 - x_1^0} = -\frac{a}{b}.$$

В заключение настоящей главы отметим, что равновесие гетерогенных систем, содержащих критическую фазу, и критические конечные точки тройных систем будут рассмотрены в 3-й части книги, посвященной обсуждению некоторых вопросов термодинамики многофазных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Гиббс. Термодинамические работы. М.—Л., ГИТТЛ, 1950.
2. И. Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм. Курс термостатики, т. 1. М., ОНТИ, 1936.
3. Massien. Compt. Rend., 59, 858, 1057, 1869.
4. М. М. Шульц, А. В. Сторонкин. Вестник ЛГУ, № 22, 111, 1956.
5. А. В. Сторонкин, М. М. Шульц. ЖФХ, 34, 1928, 1960.
6. Д. П. Коновалов. Об упругости пара растворов. Л., 1928.
7. А. В. Сторонкин. Вестник ЛГУ, № 8, 187, 1953.
8. Л. Ландау и Е. Лифшиц. Статистическая физика. М.—Л., ГИТТЛ, 1951.
9. H. Le Chatelier. Compt. Rend., 99, 788, 1884.
10. F. Braun. Zs. phys. Chem., 1, 269, 1887; Ann. Physik, 33, 337, 1888.
11. П. Эренфест. Ж. Русск. физ. о-ва, 41, 347, 1909; Zs. phys. Chem., 77, 227, 1911.
12. M. Planck. Ann. Physik, 19, 759, 1934.
13. W. Schottky, H. Ulich, C. Wagner. Thermodynamik. Berlin, Yulius Springer, 1929.
14. Y. Prigogine and R. Defay. Chemical thermodynamics. London, 1954.
15. П. С. Эпштейн. Курс термодинамики. М.—Л., ГИТТЛ, 1948.
16. А. И. Русанов, М. М. Шульц. Вестник ЛГУ, № 4, 60, 1960.
17. Д. И. Менделеев. Научный архив. Растворы. Изд. АН СССР, 1960.
18. И. Р. Кричевский. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М.—Л., Госхимиздат, 1952.
19. В. Я. Аносов и С. А. Погодин. Основные начала физико-химического анализа. М.—Л., Изд. АН СССР, 1947.
20. Н. С. Курнаков. Введение в физико-химический анализ. М.—Л., Изд. АН СССР, 1940.
21. А. В. Сторонкин. ЖФХ, 30, 206, 1956.
22. А. В. Сторонкин. ЖФХ, 32, 937, 1958.
23. А. В. Сторонкин. Вестник ЛГУ, № 16, 74, 1956.
24. Д. С. Коржинский. ДАН СССР, 64, 361, 1949.
25. В. А. Николаев. Труды лаборатории докембрия. Изд. АН СССР, вып. 5, 44, 1955.
26. А. И. Русанов. Термодинамика поверхностных явлений. Изд. ЛГУ, 1960.
27. А. В. Сторонкин, Р. Б. Добротин. Вопросы истории естествознания и техники, вып. 3, 14, Изд. АН СССР, 1957.
28. А. В. Сторонкин. ЖНХ, 11, 2682, 1957.
29. Ф. Энгельс. Диалектика природы, 1952.

30. N. S. Kurnakow. Zs. anorg. allg. Chem., **140**, 69, 1925.
31. Ю. И. Соловьев. Очерки истории физико-химического анализа. М., Изд. АН СССР, 1955.
32. Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный. ЖРФХО, **44**, 1964, 1912.
33. Б. А. Никитин. Избр. труды. М.—Л., Изд. АН СССР, 1956.
34. А. В. Раковский. Введение в физическую химию. М., ОНТИ, 1938.
35. В. П. Древинг. Правило фаз. Изд. МГУ, 1953.
36. Д. А. Петров. Тройные системы. М., Изд. АН СССР, 1953.
37. Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин, А. В. Киселев, В. П. Лебедев, Г. М. Панченков, А. И. Шлыгин. Курс физической химии. М., 1963.
38. Д. И. Менделеев. Исследование водных растворов по удельному весу. Избр. соч., т. III. Л., ОНТИ, 1934.
39. Г. Б. Бокий. ЖНХ, **1**, 1150, 1956.
40. С. М. Ария, М. П. Морозова, Э. Вольф. ЖНХ, **2**, 13, 1957.
41. Р. Л. Мюллер. ЖФХ, **30**, 1146, 1956.
42. А. В. Сторонкин. Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем. Изд. ЛГУ, 1948.
43. А. И. Русанов. О термодинамическом равновесии гетерогенных систем с учетом поверхностных явлений. Докт. дисс. ЛГУ, 1962.
44. Льюис и Рендалл. Химическая термодинамика. ОНТИ, Химтеорет., Л., 1936.
45. P. Debye. Physik. Zs., **25**, 97, 1924.
46. Гуггенгейм. Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса. Л.—М., ГИХЛ, 1941.
47. D. Konowalow. Wied. Annalen, **14**, 48 (1881).
48. А. В. Сторонкин. Вестник ЛГУ, **5**, 167, 1954.
49. М. С. Вревский. Работы по теории растворов. М.—Л., Изд. АН СССР, 1953.
50. А. В. Сторонкин. О выводах и границах применимости законов М. С. Вревского (статья в книге [49]).
51. А. В. Сторонкин. Вестник ЛГУ, № 8, 187, 1953.
52. O. Redlich and P. Schutz. J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1107, 1944.
53. А. В. Сторонкин, А. Г. Морачевский. ЖФХ, **31**, 42, 1957.
54. В. А. Киреев. ЖФХ, **15**, 481, 1941.
55. А. В. Сторонкин. ЖФХ, **15**, 68, 1941.
56. А. В. Сторонкин. ЖФХ, **21**, 1069, 1947.
57. А. В. Сторонкин. Вестник ЛГУ, № 6, 119, 1952.
58. А. В. Сторонкин, А. Г. Морачевский. ЖФХ, **29**, 2194, 1955.
59. А. В. Сторонкин, А. Г. Морачевский. Вестник ЛГУ, № 4, 69, 1956.
60. Термодинамика и строение растворов. Труды совещания (27—30 января 1958). М., Изд. АН СССР, 1959.
61. А. В. Сторонкин, А. Г. Морачевский. ЖФХ, **30**, 1297, 1956.
62. Г. Тамман. Руководство по гетерогенным равновесиям. Л., ОНТИ, 1935.
63. Н. Д. Литвинов. ЖФХ, **12**, 1761, 1952.
64. А. Г. Морачевский, Е. Г. Комарова. Вестник ЛГУ, № 4, 118, 1957.
65. Г. П. Лучинский. ЖФХ, **13**, 1340, 1939.
66. Г. П. Лучинский, А. И. Лихачева. ЖФХ, **9**, 199, 1937.
67. А. В. Сторонкин, М. П. Сусарев. Вестник ЛГУ, № 6, 119, 1952.
68. Д. С. Коржинский. ЖФХ, **32**, 1536, 1958.
69. D. Konowalow. Über die Dampfspannung der Flüssigkeitsgemische. Druck von Metzen-Wittig. Leipzig, 1881.
70. А. В. Сторонкин, А. Г. Морачевский, Л. С. Кудрявцева. ЖФХ; **31**, 395, 1957.
71. И. Каблуков. ЖРХО, **23**, 388, 1891.
72. И. Каблуков. ЖРХО, **36**, 573, 1904.
73. R. Wright. J. Amer. Chem. Soc., **125**, 2068, 1924.
74. А. В. Никольская. ЖФХ, **20**, 421, 1946.

75. М. С. Вревский. ЖРХО, **32**, 593, 1900.
76. F. Schreinemakers. Zs. phys. Chem., **35**, 459, 1900; **36**, 257, 413, 710, 1901; **38**, 227, 1901; **39**, 480, 1902.
77. C. H. Ketner. Zs. phys. Chem., **39**, 641, 1901.
78. R. Shaw and J. Butler. Proc. Roy. Soc., A, **129**, 519, 1930.
79. А. В. Сторонкин. ЖФХ, **28**, 2021, 1954.
80. М. П. Сусарев. ЖФХ, **32**, 1827, 1958.
81. А. В. Сторонкин. ЖФХ, **40**, 2829, 1966.
82. Г. Харнед н Б. Оуэн. Фнзическая химия растворов электролитов. М., ИЛ, 1952.
83. Р. Робинсон и Р. Стокс. Растворы электролитов. М., ИЛ, 1963.
84. Die heterogenen Gleichgewichte von Standpunkte der Phasenlehre von Dr. H. W. Bakhuis Roozeboom. Dritters Heft. Die ternaren Gleichgewichte (напнсана Скрейнемакерсом). Braunschweig, 1911.
85. А. В. Сторонкнн, М. М. Шульц. Вестник ЛГУ, № 11, 153, 1954.
86. М. П. Сусарев. ЖФХ, **37**, 2163, 1963.
87. М. П. Сусарев. ЖФХ, **38**, 1084, 1964.
88. А. В. Сторонкин, М. М. Шульц. ЖФХ, **34**, 2167, 1960.
89. H. Steinhauser, R. White. Ind. a. Eng. Chem., **41**, **2912**, **1949**.
90. М. М. Шульц, И. М. Бушуева. Вестннк ЛГУ, № 4, 111, 1964.
91. М. М. Шульц, А. В. Сторонкин, Т. Т. Маркова. ЖФХ, **32**, 2518, 1958.
92. Физико-химнческне свойства растворов. Сборник. Изд. ЛГУ, стр. 227, 1964.
93. В. А. Рабннович. Успехи химии, **21**, 265, 1952.
94. А. В. Сторонкин, В. П. Белоусов. ЖФХ, **39**, 174, 1965.
95. R. Haase. Zs. für Naturforsch., **4a**, 342, 1949.
96. W. Reinders, C. de Minjer. Rec. Trav. Chim., **59**, 207, 1940.
97. И. Н. Бушмакнн и И. Н. Киш. ЖПХ, **30**, 207, 1957.
98. И. Н. Бушмакин и И. Н. Кнш. ЖПХ, **30**, 561, 1957.
99. W. Reinders, C. de Minjer. Rec. Trav. Chim., **59**, 369, 392, 1940.
100. R. Haase. Zs. für Naturforsch., **2a**, 492, 1947.
101. В. Т. Жаров. ЖФХ, **41**, № 11, 1967.
102. Ю. И. Маленко. О связн между расположением изотермо-изобарических поверхностей н ход процессов открытого испарения и ректнфикации в четырехкомпонентных системах. Канд. дисс., ЛГУ, 1965.
103. В. В. Немыцкий н В. В. Степаиов. Качественная теорня дифференцнальных уравнений. М.—Л., ГИТТЛ, 1947.
104. Ю. В. Гурнков. ЖФХ, **32**, 1980, 1958.
105. А. Пуаикаре. О кривых, определяемых дифференциальными уравнениями. М.—Л., ГИТТЛ, 1947.
106. J. Griswold and C. B. Buford. Ind. a. Eng. Chem., **41**, 2347, 1949.
107. F. Schreinemakers. Zs. phys. Chem., **48**, 257, 1904.
108. Н. Д. Лнтвинов и Л. Я. Кондрашова. ЖФХ, **25**, 153, 1951.
109. G. Scatchard, S. E. Wood a. J. M. Mochel. J. Phys. Chem., **43**, 119, 1939.
110. M. A. Rozanoff, J. G. Shulze a. R. H. Dunphy. J. Amer. Chem., Soc., **36**, **2480**, 1914.
111. S. H. Hard a. M. van Winkle. Ind. a. Eng. Chem., **46**, 338, 1954.
112. E. Berl und O. Samtleben. Zs. angew. Chem., **35**, 206, 1922.
113. К. П. Андреев и Ю. А. Цнркнн. ЖПХ, **27**, 402, 1954.
114. А. И. Русанов. Термодннамическое исследованне критическнх явлений в многокомпонентных системах. Канд. дисс., ЛГУ, 1958.
115. А. И. Русанов. Вестник ЛГУ, № 4, 84, 1958.
116. А. В. Сторонкин, А. И. Русанов. ЖФХ, **34**, 530, 1960.
117. А. В. Сторонкни, А. И. Русанов. ЖФХ, **34**, 749, 1960.
118. А. В. Сторонкин, А. И. Русанов. ЖФХ, **34**, 977, 1960.
119. А. В. Сторонкин, А. И. Русанов. ЖФХ, **34**, 1212, 1960.
120. А. В. Сторонкин, А. И. Русанов. ЖФХ, **34**, 1407, 1960.
121. А. В. Сторонкин, А. И. Русанов. ЖФХ, **34**, 1677, 1960.

122. Н. П. Маркузин, А. В. Сторонкин. Вестник ЛГУ, № 10, 123, 1957.
123. А. В. Сторонкин, Н. П. Маркузин. ЖФХ, **33**, 279, 1959.
124. G. Rehage. Zs. für Naturforsch., **10a**, **4**, 300, 1955.
125. М. Центнершвер. ЖРФХО, **35**, 742, 897, 1903.
126. E. C. Bingham. Amer. Chem. J., **38**, 91, 1907.
127. J. Barbaudy. J. Chim. Phys., **23**, 289, 1926; **24**, 1, 1927.
128. Д. Н. Тарасенков и И. А. Паульсен. ЖОХ, **7**, 2143, 1937.
129. Н. А. Измайлов и А. К. Франке. ЖФХ, **29**, 120, 263, 620, 1955.
130. И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова. ЖФХ, **29**, 1087, 1955.
131. И. Р. Кричевский. ДАН СССР, **83**, 435, 1952.
132. А. И. Русанов. Вестник ЛГУ, № 22, 120, 1957.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЧАСТЬ 2

ТЕРМОДИНАМИКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ

Сторонкин Алексей Васильевич

Термодинамика гетерогенных систем

Части I и 2

Редактор *В. А. Поздышева*

Художник *А. Г. Голубев*

Технический ред. *С. Д. Водолагина* Корректоры *Г. А. Морген, Е. К. Лелякова*

М 14723. Сдано в набор 11 IV 1967 г. Подписано к печати 22 VIII 1967 г.
Формат бумаги $60 \times 90^1/_{16}$. Бумага типогр. № 3.
Печ. л. 28. Уч.-изд. л. 29,62. Бум. л. 14. Тираж 2000.
Издательство ЛОЛГУ им. А. А. Жданова.
Заказ № 350. Цена 2 р. 24 к.

Типография ЛОЛГУ. Ленинград, Университетская наб., 7/9.

ИСПРАВЛЕНИЯ И ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
34	19 снизу	$(\delta\psi+\eta dT)_{T, V, m_1, m_2, \ldots, m_n} \geqslant 0$	$(\delta\psi+\eta dT)_{\eta, V, m_1, m_2, \ldots, m_n} \geqslant 0$
41	5—6 сверху	*записанный в форме уравнения (3,8)*	*записанный в форме выражения (3,8)*
65	8 снизу	противоречит равенству (3,24).	противоречит неравенству (3,24).
83	3 снизу	константа K является функцией	константа K_i является функцией
217	2 снизу	лощнннная кривая MK,	лощинная кривая MR,
217	Рис. 11. 7	Буквы на кривых справа читать как L, R, N.	

Зак. № 350